

**Untersuchungen an Übergangsmetall – Ionen in
Grundzuständen mittleren Spins**

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

**zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt
von
Rolf Schnakig
aus
Freising**

Untersuchungen an Übergangsmetall - Ionen in
Grundzuständen mittleren Spins

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Rolf Schnakig
aus
Freising

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung

30. Mai 1975

Vorsitzender der kommissarischen
Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Behrens

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. E. König

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. R. D. Fischer

Untersuchungen an Übergangsmetall-Ionen in Grundzuständen
mittleren Spins

I)	<u>Einleitung</u>	1
II)	<u>Theoretischer Teil</u>	4
A)	<u>Ligandenfeldtheorie</u>	4
	1) Die Methode des starken Feldes	6
	2) Das Angular-Overlap Modell	11
B)	<u>Algorithmus für die Methode des starken Feldes</u>	13
	1) Mehrelektronenfunktionen	13
	2) Wigner-Koeffizienten	16
	3) Symmetriekopplungskoeffizienten	17
	4) Berechnung der Matrixelemente	18
	5) Programmtechnischer Aufbau	23
III)	<u>Untersuchungen an Systemen der Konfiguration d^5 und d^6 mit Grundzuständen mittleren Spins</u>	26
A)	<u>Grundlagen</u>	26
	1) Die magnetische Suszeptibilität	26
	2) Elektronen-Spin-Resonanz	30
	3) Mössbauer-Spektroskopie	33

III	B)	<u>Übersicht über die bisher bekannten Komplexe mit mittlerem Spin</u>	38
	1)	Intermediäre Spin-Systeme in Spin-Gleichgewichten	41
	2)	Systeme mit reinem intermediären Spin	42
	a)	Konfiguration d^6 , Fe(II), Co(III)	42
	b)	Konfiguration d^5 , Mn(II), Fe(III)	48
	C)	<u>Berechnung an ausgewählten Beispielen der Konfiguration d^6, Ergebnisse, Diskussion</u>	61
	1)	Biuretato-Kobalt(III)-Komplexe	61
	2)	Die homologe Reihe Co(aben)Cl, Co(abpn)Br und Co(abpn)J	72
	3)	Das Eisen(II)phthalocyanin	86
	4)	Gemischte Eisen(II)phenanthrolin-Komplexe	100
	D)	<u>Berechnungen an den d^5-Systemen der Spin-Quartett N,N'-Dialkyldithiocarbamato-Eisen(III)halogenide Ergebnisse, Diskussion</u>	106
	E)	<u>Schlussbetrachtung</u>	119
IV)		<u>Zusammenfassung</u>	122
V)		<u>Literaturverzeichnis</u>	124

I) Einleitung

Die Ligandenfeldtheorie hat seit langem Eingang in die Chemie gefunden und nimmt einen festen Platz bei der Interpretation physikalischer Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen ein. Im Vergleich zu anderen quantenmechanischen Methoden liefert die Ligandenfeldtheorie mit vergleichsweise geringem Rechenaufwand zuverlässige Ergebnisse. In ihrer vollständigen Form enthalten die Berechnungen keine zusätzlichen Näherungen, die Theorie benötigt allerdings als semi-empirische Methode das Experiment zur Bestimmung der Grösse verschiedener Erwartungswerte (Parameter). Trotz der allgemeinen Anwendbarkeit beschränkt sich der Erfahrungsbereich der Ligandenfeldbetrachtungen im wesentlichen auf Systeme oktaedrischer Symmetrie. Dies liegt zum einen an der besonderen Übersichtlichkeit, da wenige Parameter zur vollständigen Beschreibung des Systems genügen. Zum anderen sind nur für die Oktaedersymmetrie vollständige Untersuchungen aller d^N -Konfigurationen in der Form der Tanabe-Sugano-Diagramme bekannt. Die durch den intensiven Umgang mit dem Ligandenfeldaufspaltungsparameter Dq erworbenen Erkenntnisse (Jørgensen 1962) erlauben zwar, Verzerrungen der Oktaedersymmetrie qualitativ zu beschreiben, doch können diese Näherungen vollständige Berechnungen in der jeweiligen Symmetriegruppe nicht ersetzen (König und Schnakig 1973 e). Gerade die Interpretation der Ergebnisse der immer umfangreicher und präziser werdenden experimentellen Messungen physikalischer Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen erfordert ein theoretisches Modell, das auf alle Gegebenheiten des zu untersuchenden Systems einzugehen vermag. Für die Ligandenfeldtheorie bedeutet dies, dass die Symmetrie des Systems bestmöglich berücksichtigt werden muss. Nur dann kann sie in der Lage sein, die Vielfalt der Informationen sinnvoll in Beziehung zu setzen, die sich u.a. aus der UV-, IR-, ESR-, NMR-, MCD- und Mössbauer-Spektroskopie und aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergeben. Zur Untersuchung steht dabei auch der jetzt mit Standardmethoden zugängliche Bereich kryogener Temperaturen zur Verfügung.

Innerhalb der Ligandenfeldtheorie gibt es mehrere voneinander unabhängige Berechnungsmethoden. Die Methoden des schwachen und intermediären Ligandenfeldes stellen eine Erweiterung der Theorie des freien Ions dar, wie sie sich in der Physik aus der Elektronenspektroskopie von Atomen entwickelt hat. Die Charakterisierung der Terme geschieht da-

bei durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahlen S , L und J . Diese in der Chemie ungebräuchlichen Bezeichnungen werden bei der Methode des starken Feldes durch die Vorstellungen über das Verhalten der Einelektronorbitale im Ligandenfeld abgelöst. Dabei vermag diese Methode durch die Verwendung symmetrieadaptierter Eigenfunktionen auch solche Systeme gut zu charakterisieren, die erheblich von der Kugelsymmetrie freier Ionen abweichen.

Während mit der Methode des schwachen Feldes infolge der von Racah entwickelten Theorie der irreduziblen Tensoroperatoren (Judd 1963) vollständige Rechnungen relativ früh verfügbar waren und mittlerweile voll programmiert sind (Kremer 1972), sind analoge Rechnungen im Schema des starken Feldes mit Ausnahme der oktaedrischen Symmetrie nur teilweise durchgeführt worden. Ein geschlossener Formalismus für beliebige Symmetriegruppen, und damit eine vollständige Programmierung und Handhabung der strong-field-Berechnungen lag bis zum Beginn der Arbeit nicht vor. Damit war die Aufgabe gestellt, die Reihe der in allen Symmetrien verfügbar gewordenen weak-field- und intermediate-field-Berechnungen durch den wegen seiner geeigneten Termcharakterisierung für den Chemiker interessanten strong-field-Teil zu ergänzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür ein voll programmierter Algorithmus entwickelt, der die vollständige Berechnung sämtlicher d^N -Systeme in prinzipiell jeder Symmetrie selbstständig ausführt. Zur Überprüfung der Ergebnisse standen in jedem Fall die weak-field-Berechnungen zur Verfügung.

Damit war eine Methode entwickelt, die geeignet ist, auch niedersymmetrische Ligandenfelder ausserhalb des Erfahrungsbereichs der Untersuchungen an Oktaedersystemen eindeutig zu beschreiben, und zwar in einer Weise, die den in der Chemie üblichen Vorstellungen entspricht. Gerade diese Beziehung ist wichtig, da der eigentliche Ausgangspunkt der Arbeit, die Existenz von intermediate-spin Systemen, sowohl von theoretischer als auch von chemischer Seite äusserst interessant ist. In der Reihe der Übergangsmetallkomplexe der Konfiguration d^5 und d^6 treten Verbindungen auf, die sich nicht in das klassische high-spin-low-spin Verhalten einordnen lassen. Das magnetische Verhalten dieser Systeme liegt zwischen dem der high-spin und low-spin Komplexe. Seit der Entdeckung dieses Verhaltens am planaren Eisen(II)phthalocyanin im Jahr 1935 sind solche Systeme mit Grundzuständen mittleren Spins stets mit einer planaren Anordnung oder doch wenigstens mit einer

erheblichen Abweichung der Ligandenumgebung von einer oktaedrischen Symmetrie in Beziehung gebracht worden, ohne dass das magnetische Verhalten erklärt oder begründet werden konnte. Vielmehr wurde in der ersten Zeit die Messung des magnetischen Moments intuitiv zur Aufklärung der Struktur des Komplexes benutzt. Mittlerweile steht für eine Reihe dieser ungewöhnlichen Verbindungen ein umfangreiches experimentelles Material zur Verfügung, so dass quantentheoretische Untersuchungen auf einer fundierten Grundlage aufbauen können. Damit ergibt sich das Thema dieser Arbeit in doppelter Hinsicht. Zum einen soll die Ligandenfeldtheorie in der strong-field Form eingesetzt werden, um das bis heute nicht geklärte Verhalten der Übergangsmetalle in Komplexen bestimmter Symmetrie zu untersuchen. Zum anderen sind gerade die intermediate-spin Systeme durch ihr besonderes Verhalten geeignet, die Anwendbarkeit der Ligandenfeldtheorie auch ausserhalb des bisherigen Erfahrungsbereichs an extremen Beispielen zu testen.

Im folgenden wird zunächst eine Darstellung der verwendeten Theorie und des entwickelten Algorithmus gegeben. Daran schliesst sich eine Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften der bisher bekannten intermediate-spin Systeme für Fe(II), Fe(III), Co(III) und Mn(II) an. Eine ausgewählte Reihe dieser Verbindungen wird schliesslich auf der Grundlage der Methode des starken Feldes mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie untersucht.

II) Theoretischer Teil

A) Ligandenfeldtheorie

Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ eines Mehrelektronenproblems, angewandt auf ein komplexgebundenes Ion mit unvollständig gefüllter d- oder f-Schale lässt sich in atomaren Einheiten folgendermassen schreiben

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \left\{ -1/2 \nabla_i^2 - U(r_i) + V_{LF}(r_i, \theta_i, \varphi_i) + \xi(r_i) \underline{l}_i \underline{s}_i \right\} + \sum_{i,j}^N 1/r_{ij} + \sum_i^N \mu_B (\underline{l}_i + g \underline{s}_i) (H) \quad (1)$$

Hierbei ist die Elektronen-Kern-Wechselwirkung nicht berücksichtigt. Das erste Glied von (1), $\nabla_i^2/2 - U(r_i)$, entspricht dem nicht relativistischen Hamiltonoperator eines atomaren Systems von N Elektronen der Masse m, auf die das Zentralpotential $U(r_i)$ wirkt. Der Operator wird erweitert durch den Ligandenfeldoperator $V_{LF}(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, den Spin-Bahn-Kopplungs-Operator $\xi(r_i) \underline{l}_i \underline{s}_i$ und den Elektronenwechselwirkungsoperator $\sum 1/r_{ij}$. Der letzte Term in (1) ist der Zeeman-Operator, der nur dann von Null verschieden ist, wenn ein äusseres Magnetfeld angelegt ist. Der gesamte Operator $\mathcal{H}$ wirkt auf eine Mehrelektronenfunktion des N-Elektronensystems und führt zu einer Säkulardeterminante, deren Diagonalisierung die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Problems liefert. Solche Mehrelektronenprobleme lassen sich prinzipiell nur näherungsweise berechnen. Da der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ invariant gegenüber den Transformationen der Symmetriegruppe des Moleküls ist, $\mathcal{H}R = R\mathcal{H}$, bilden die Eigenfunktionen zugleich die Basisfunktionen der Darstellung dieser Symmetriegruppe. Damit lassen sich solche Eigenschaften exakt ableiten, die allein vom Transformationsverhalten abhängen. Verwendet man als Einelektronenbasisfunktionen die Lösungsfunktionen des Wasserstoffproblems

$$\psi(nlm) = R_n(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (2)$$

so sind die Transformationseigenschaften der darin enthaltenen Winkel-funktionen bekannt, da $Y_{lm} = \Theta_{lm} \Phi_m$ als Kugelflächenfunktionen die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 bilden. Durch die Separation der Funktionen in

einen Radial- und Winkelanteil steht mit der Ligandenfeldtheorie ein Modell zur Verfügung, das notwendigerweise einen semi-empirischen Charakter annimmt, wenn die Berechnungen ausgehend von (1) ausgeführt werden. Der abseparierte Radialanteil führt nämlich dazu, dass der Erwartungswert jedes einzelnen Operators einen Parameter enthält, in den jene Wechselwirkungen eingehen, die nicht symmetriebedingt sind. Die Grösse der jeweiligen Parameter wird dem Experiment entnommen. Da die abgeschlossenen Schalen infolge ihrer Kugelsymmetrie keinen Beitrag zum Transformationsverhalten liefern, ist ihre Vernachlässigung statthaft, so dass sich die Berechnung auf die Elektronen der d- oder f- Schale beschränken kann. Die Reihenfolge der einzelnen Operatoren in (1) hat auf die resultierenden Eigenwerte keinen Einfluss, wohl aber auf den mathematischen Formalismus und insbesondere auf die Charakterisierung der resultierenden Eigenfunktionen. Die Termcharakterisierung folgt aus der als wichtigsten angesehenen Wechselwirkung. Man unterscheidet dabei je nach Ligandenfeldstärke die folgende Reihenfolge der einzelnen Wechselwirkungsenergien,

$$\begin{array}{ll}
 \text{im schwachen Feld} & \sum 1/r_{ij} > \sum \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} > \sum V_{LF} \\
 \text{im mittleren Feld} & \sum 1/r_{ij} > \sum V_{LF} > \sum \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (3) \\
 \text{im starken Feld} & \sum V_{LF} > \sum 1/r_{ij} > \sum \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}
 \end{array}$$

In der Methode des schwachen und mittleren Feldes werden die Eielektronenbasisfunktionen vom freien Ion abgeleitet und mit den Quantenzahlen l , m_l , s und m_s des Drehimpulses charakterisiert. Die entsprechenden Mehrelektronenfunktionen sind Eigenfunktionen des Elektronenwechselwirkungs-Operators und sind als Termfunktionen $|^{2S+1}L M_L M_S\rangle$ mit den Gesamtdrehimpulsquantenzahlen gekennzeichnet. Der Einfluss der nachfolgenden Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung und des Ligandenfeldpotentials wirkt als Störung auf die entarteten Multipletts ^{2S+1}L des freien Ions. Die dabei auftretende Aufspaltung wird mit zusätzlichen, systemeigenen Quantenzahlen gekennzeichnet. Aus der Sicht der Methode des schwachen und mittleren Feldes stellt die Ligandenfeldtheorie eine Erweiterung der Behandlung atomarer Mehrelektronensysteme dar. Für solche Systeme steht ein eigens entwickelter Formalismus zur Verfügung, der sich aus der Eigengesetzlichkeit der Drehmomentoperatoren ergibt.

Mit dieser auf Racah(1942, 1943, 1949) zurückgehenden Methode der irreduziblen Tensoroperatoren lässt sich der gesamte Ligandenfeldansatz auf der Grundlage von (1) geschlossen formulieren, so dass die gesuchten Matrixelemente allein auf die oben angedeuteten Quantenzahlen zurückführbar sind (Judd 1963; König und Kremer 1974).

1) Die Methode des starken Feldes

Je mehr das umgebende elektrostatische Feld der Liganden die kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen des Zentralions stört, umso weniger sind die Bezeichnungen des freien Ions, so wie sie die Methoden des schwachen und mittleren Feldes benutzen, geeignet, die resultierenden Eigenfunktionen zu charakterisieren. In den meisten Fällen liegt der maximale Anteil eines Zustands des freien Ions an der Gesamtfunktion unterhalb 30%. Aus diesem Grund werden im starken Ligandenfeld der Symmetriegruppe G die Basisfunktionen $|jm\rangle$ der Darstellungen $D^J(R_3)$ der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 so linear kombiniert, dass sie Basisfunktionen der irreduziblen Darstellung $\Gamma(G)$ der Symmetriegruppe G bilden.

$$|a j \Gamma \gamma a\rangle = \sum_m \langle j m | \Gamma \gamma a \rangle |a j m\rangle \quad (4)$$

Dabei werden gleiche Γ_i durch a unterschieden und a dient als zusätzliche Quantenzahl. Die Koeffizienten $\langle j m | j \Gamma \gamma a \rangle$ definieren eine unitäre Transformation und berechnen sich aus

$$\begin{aligned} \langle j m | \Gamma \gamma a \rangle \langle \Gamma \gamma' a | j m' \rangle &= \frac{d_\Gamma}{g} \sum_R \langle \Gamma \gamma' a | R | \Gamma \gamma a \rangle^* \langle j m' | R | j m \rangle \\ &= \frac{d_\Gamma}{g} \sum_R D_{\gamma' \gamma}^{\Gamma a}(R) D_{m' m}^J(R) \end{aligned} \quad (5)$$

Ausserdem gilt die Orthogonalitätsbeziehung

$$\sum_{m, m'} \langle j m' | \Gamma \gamma a \rangle \langle \Gamma \gamma a | j' m' \rangle = \delta(j, j') \delta(m, m') \quad (6)$$

Dabei ist R ein Symmetrieeoperator der Punktgruppe G, d_Γ die Dimension der irreduziblen Darstellung Γ und g die Ordnung der Gruppe.

Die Eielektronenfunktionen werden mit Berücksichtigung des Spins als Produktfunktionen

$$|a \Gamma m_\beta \gamma a\rangle = |s m_\beta\rangle |a \Gamma \gamma a\rangle \quad (7)$$

dargestellt. Die so gebildeten Basisfunktionen (7) sind Eigenfunktionen

des Ligandenfeldoperators $V_{LF}(r, \theta, \varphi)$. Dieser Operator ist gegenüber den Operationen der Symmetriegruppe G invariant, d.h. es gilt

$$V_{LF} = R \cdot V_{LF} \cdot R^{-1} \quad (8)$$

Wenn die Basisfunktionen (7) und der Operator V_{LF} bezüglich derselben Symmetriegruppe G definiert sind, gilt für die Matrixelemente

$$\langle \alpha T m_S Y a | V_{LF} | \alpha' T' m'_S Y' a' \rangle = \langle V_{LF} \rangle \delta(m_S, m'_S) \delta(Y, Y') \delta(T, T') \quad (9)$$

Mehrelektronenfunktionen $\Psi(N)$ des Systems sind Produkte von N Einelektronenfunktionen

$$\Psi(N) = (T_1 m_{S1} Y_1 T_2 m_{S2} Y_2 \dots T_N m_{SN} Y_N) \quad (10)$$

Da infolge der Elektronenwechselwirkung die Eigenfunktionen aus (10) gegenüber der gleichzeitigen Transformation aller Einelektronenorbitalfunktionen invariant sein müssen, transformieren sich die Mehrelektroneneigenfunktionen wie das direkte Produkt der zugehörigen irreduziblen Darstellungen

$$|T_1 m_{S1} Y_1\rangle |T_2 m_{S2} Y_2\rangle \dots |T_N m_{SN} Y_N\rangle = \sum_i c_i \Psi^N(S T M_S Y)_i \quad (11)$$

Weiterhin ist der Operator der Spin-Bahn-Kopplung als skalares Produkt zweier Vektoroperatoren $\underline{L}$ und $\underline{S}$ invariant gegenüber der gleichzeitigen Transformation aller Spin- und Bahnkoordinaten. Folglich müssen sich auch die Eigenfunktionen des Mehrelektronensystems bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung wie das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der Spin- und Bahnfunktionen transformieren

$$T_S \otimes T_Y \rightarrow \sum_i c_i T_i \quad (12)$$

In Analogie zu der Methode irreduzibler Tensoroperatoren innerhalb der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 berechnen sich die Mehrelektronenfunktionen $\Psi(N)$ innerhalb irreduzibler Darstellungen der Symmetriegruppe G mit den von Racah (1943) eingeführten 'coefficients of fractional parentage' (CFP)

$$\begin{aligned} |\Psi^N(a S T a)\rangle &= \sum_{\alpha_1 S_1 T_1 a_1} |\Psi^{N-1}(\alpha_1 S_1 T_1 a_1) \varphi(s_2 T_2 Y_2 a_2)\rangle * \\ &* \langle \Psi^{N-1}(\alpha_1 S_1 T_1 a_1) \varphi(s_2 T_2 Y_2 a_2) | \Psi^N(a S T a) \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

Damit wird es möglich, antisymmetrische und symmetrieadaptierte N-Elektronenfunktionen $\Psi(N)$ in definierter Weise aus (N-1)-Elektronenfunktionen und Einelektronenfunktionen φ aufzubauen. Die resultierenden Funktionen sind durch die Quantenzahlen Γ, γ, S und M_S der Funktion $\Psi(N)$, als auch durch die Quantenzahlen der Stammfunktion $\Psi(N-1)$ gekennzeichnet. Es ist möglich, die Charakterisierung soweit auszudehnen, dass die Matrixelemente direkt als Funktion der eingeführten Quantenzahlen bestimmt werden können. Nach Watanabe (1966) lassen sich sämtliche Operatoren des Hamiltonoperators (1) als irreduzible Tensoroperatoren formulieren. Entsprechend des in der Rotationsgruppe R_3 von Racah (1943) eingeführten irred. Tensoroperators T_q^k

$$R \cdot T_q^k \cdot R^{-1} = \sum_p T_p^k \cdot D_{pq}^k(R) \quad (14)$$

gilt für den irred. Tensoroperator T^Γ der Symmetriegruppe G, dass sich die Komponenten des Operators unter der Wirkung der Symmetrieeoperatoren R in derselben Weise transformieren müssen wie die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellung Γ

$$R \cdot T_Y^\Gamma \cdot R^{-1} = \sum_{Y'} T_{Y'}^\Gamma \cdot D_{Y,Y}^\Gamma(R) \quad (15)$$

wenn $D_{pq}^k(R)$ bzw. $D_{Y,Y}^\Gamma(R)$ die Darstellungsmatrizen der Gruppen R_3 bzw. G sind. In derselben Weise wie die Basisvektoren in Gl.(4) sind die Tensoroperatoren mit einander verknüpft durch

$$T_Y^{k\Gamma} a = \sum_q T_q^k \langle kq | k\Gamma \gamma a \rangle \quad (16)$$

Die Matrixelemente des Operators T_Y^Γ mit den Funktionen $|a\Gamma \gamma a\rangle$ des Systems berechnen sich dann nach dem Wigner-Eckart-Theorem

$$\langle \alpha_1 \Gamma_1 \gamma_1 | T_Y^\Gamma | \alpha_2 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle = (d_{\Gamma_1})^{-1/2} \langle \Gamma_1 \gamma_1 | \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma \gamma \rangle \langle \alpha_1 \Gamma_1 || T^\Gamma || \alpha_2 \Gamma_2 \rangle \quad (17)$$

Demnach lässt sich das Matrixelement in einen Symmetriekopplungskoeffizienten $\langle \Gamma_1 \gamma_1 | \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma \gamma \rangle$ (Abschnitt II B,2) und das von den Komponenten der Darstellung unabhängige reduzierte Matrixelement $\langle \alpha_1 \Gamma_1 || T^\Gamma || \alpha_2 \Gamma_2 \rangle$ zerlegen. Prinzipiell lassen sich auf diese Weise, ebenso wie im weak-field Schema, alle Matrixelemente der einzelnen Glieder des Gesamthamiltonoperators (1) mit den Mehrelektronenfunktionen $\Psi(N)$, (13), durch die charakteristischen Quantenzahlen ausdrücken. Während in der Rotationsgruppe R_3 sämtliche Koeffizienten und

Matrizelemente bei Benützung der Eigenfunktionen Ψ_{LM} verfügbar sind (Nielson und Koster, 1963; Rotenberg et al. 1960), sind die reduzierten Matrizelemente innerhalb bestimmter Symmetriegruppen nicht immer bekannt. Insbesondere existiert bis heute kein geschlossener Formalismus für beliebige Symmetriegruppen, welcher der weak-field Methode äquivalent wäre. Die Schwierigkeit ist hauptsächlich darin begründet, dass die Quantenzahlen j, m der Rotationsgruppe durch die Symbole Γ, γ abgelöst werden, denen erst ein bestimmter Zahlenwert über geeignete Annahmen zugewiesen werden muss. Weiterhin sind Symmetriegruppen im Unterschied zur Rotationsgruppe R_3 nicht notwendigerweise einfach reduzierbar und können komplexe Darstellungen enthalten, was den mathematischen Formalismus erheblich vergrössert. Schliesslich scheitert eine strenge Analogie zwischen den beiden Methoden daran, dass die im weak-field Schema betrachteten d-Elektronen alle gleich sind, während sich im strong-field Schema die d-Elektronen durch ihre Darstellung innerhalb der Symmetriegruppe unterscheiden. Griffith (1962) hat für die Punktgruppe O_h eine grundlegende Darstellung gegeben. Ausgehend von dieser Theorie wurden daraufhin verschiedene Einzelprobleme untersucht. Tanabe und Sugano (1954) berechneten die Elektronenwechselwirkung für sämtliche Konfigurationen d^1 bis d^9 im oktaedrischen Ligandenfeld und stellten die Ergebnisse in nach ihnen benannten Diagrammen dar. Schroeder (1962) ergänzte die Berechnungen in demselben Formalismus durch die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrizen für die Konfigurationen d^4 , d^5 und d^6 in O_h -Symmetrie. Mit den Basisfunktionen der Punktgruppe D_{4h} berechnete Otsuka (1966) Ligandenfeld- und Elektronenwechselwirkung innerhalb tetragonaler Symmetrie für alle Konfigurationen, jedoch ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung¹⁾. In analoger Weise berechnete Kammer (1970) mit den Basisfunktionen der Punktgruppe D_3 alle d^n -Elektronensysteme in trigonalen Ligandenfeldern, ohne die Spin-Bahn-Kopplung in Rechnung zu stellen.²⁾

Bei der Überprüfung wurden einige Fehler in den Elektronenwechselwirkungsmatrizen entdeckt. Es muss richtig heissen:

$$1) d^5 \langle {}^2E(e^3({}^2E)a_1b_1({}^3B_1)) | 1/r_{ij} | {}^2E(e^3({}^2E)b_2a_1({}^1B_2)) \rangle = -3/2 \sqrt{3} B$$

$$2) d^5 \langle {}^2A_1(e^2({}^3A_2)a_1({}^4A_2)\epsilon^2({}^3A_2)) | 1/r_{ij} | {}^2A_1(\dots) \rangle = -19B + 8C$$

$$\langle {}^4E(e^2({}^1E)a_1({}^2E)\epsilon^2({}^3A_2)) | 1/r_{ij} | {}^4E(\dots) \rangle = -22B + 5C$$

$$\langle {}^4E(e^2({}^3A_2)a_1({}^4A_2)\epsilon^2({}^1E)) | 1/r_{ij} | {}^4E(e^3({}^2E)a_1({}^3E)\epsilon) \rangle = 0$$

$$\langle {}^4E(e^2({}^3A_2)a_1({}^4A_2)\epsilon^2({}^1E)) | 1/r_{ij} | {}^4E(ea_1({}^2E)\epsilon^3({}^2E)) \rangle = 0$$

Der beschriebene Tensoroperator-Formalismus ist im Prinzip so angelegt, dass sich die einzelnen Matrixelemente von Hand leicht berechnen lassen. Alle Beziehungen können nämlich auf Produkte solcher Elemente zurückgeführt werden, die sich sinnvoll tabellieren lassen. Für eine allgemeine und vollständige Aufstellung der Matrixelemente ist jedoch der Umfang der Berechnungen als auch die Dimensionen der resultierenden Matrizen so gross, dass der Einsatz einer elektronischen Rechananlage notwendig ist. Gerade für einen solchen Einsatz ist jedoch das obige Vorgehen wenig geeignet. Eine Rechananlage ist dann nicht sinnvoll eingesetzt, wenn extern berechnete Werte in Form von Tabellen eingegeben werden müssen, so dass sich die eigentliche Berechnung nur auf das Absuchen dieser Felder beschränkt. Davon abgesehen erfordert die eindeutige Charakterisierung der Funktionen notwendigerweise eine hohe Anzahl von Indizes und damit überdimensionale Speicherfelder. Diese Felder müssen aus den formalen Gegebenheiten der jeweiligen Rechananlage und aus Gründen des Speicherplatzes für jedes System speziell zugeschnitten werden, so dass der Vorteil der allgemeinen Formulierbarkeit verloren geht.

Aus diesem Grund ist ein eigens für die Rechananlage geschaffener Algorithmus entwickelt worden, der prinzipiell für jede Punktgruppe und für sämtliche d^N -Elektronensysteme geeignet ist. Der Algorithmus arbeitet in Anlehnung an die Theorie von Ballhausen (1962), in der die Mehrelektronenfunktionen explizit als Slater-Determinanten aufgestellt werden. Die Operatoren werden in ihrer Wirkungsweise auf die Drehimpulsoperatoren zurückgeführt, die ihrerseits direkt auf die Eielektronenfunktionen der jeweiligen Slater-Determinante wirken. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass keine Vereinbarungen hinsichtlich der Phasenwahl getroffen werden müssen, denn dies kann mitunter äusserst aufwendig sein. Ausserdem ergibt sich der vollständige orthogonale Basissatz der gesuchten Mehrelektronenfunktionen direkt aus der Anwendbarkeit des Orthogonalitätsprinzips, der Antisymmetriebedingung und des Pauliprinzips auf die Slater-Determinanten. In diesen Determinanten sind sämtliche Informationen über das d^N -System enthalten, mit denen nun zusammen mit der Definition des jeweiligen Operators die Matrixelemente berechnet werden können.

2) Das Angular-Overlap Modell

Die oben geschilderte Ligandenfeldmethode leitet sich von den Vorstellungen der Kristallfeldtheorie ab, nach der die Eigenwerte des gesamten Elektronensystems des Metallkomplexes auf eine elektrostatische Wechselwirkung von fiktiven Punktladungen mit dem Zentralion zurückgeführt werden. Diese Theorie beschränkt sich demnach allein auf die Elektronenverteilung des Metallions. In der Ligandenfeldtheorie wird dieses rein elektrostatische Modell durch Vorstellungen der MO-Theorie erweitert. Darin wird angenommen, dass sich die Elektronen des Zentralions nicht nur in den d-Orbitalen des Metalls sondern auch in den Molekülorbitalen der Metall-Ligand Bindung aufhalten können. Die durch diese Kovalenz verursachte Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den betrachteten d-Orbitalen geht direkt über die Änderung der Radialanteile in die Parameter ein. Anhand ihres σ -, π -Donor-, Akzeptorverhaltens lassen sich die Liganden damit z.B. durch ihren Einfluss auf den Ligandenfeldaufspaltungsparameter Dq in die sogenannte Spektrochemische Reihe einordnen. Der Einfluss der Liganden auf die Elektronenwechselwirkung und auf die Spin-Bahn-Kopplung wird in der sogenannten Nephelauxetischen Reihe qualitativ in Beziehung gesetzt. Dieses Konzept der Ligandenfeldtheorie ist ausserordentlich fruchtbar und bildet den eigentlichen Hintergrund für die freie Variierbarkeit der eingeführten Parameter. Bei niedriger symmetrischen Ligandenfeldern ist es nicht mehr möglich, allein mit chemischer Intuition, die zusätzlich auftretenden Parameter Ds , Dt usw. sinnvoll zu interpretieren. Diesen Mangel will das Angular-Overlap Modell beseitigen. Das AO-Modell ist eine semiempirische Methode und geht in ihrer heutigen Form auf Schäffer und Jørgensen (1965) und Schäffer (1966) zurück. Dabei nimmt man an, dass der grösste Beitrag zur Ligandenfeldaufspaltung durch den σ -, π - und δ -Effekt der kovalenten Metall-Ligand Bindung hervorgerufen wird. Der ionische Bindungsanteil bleibt unberücksichtigt. Die Berechnung geht in derselben Weise wie die Methode des starken Feldes von den Eigenfunktionen des Ligandenfeldoperators aus. Die Energieänderung der d-Orbitale ist proportional der maximalen Überlappung mit den Orbitalen der Liganden angesetzt. Die Energien werden mit den Parametern e_g , e_{π} und e_{δ} beschrieben. Wenn von der in seltenen Fällen auftretenden δ -Bindung abgesehen wird, genügen im AO-Modell die Para-

meter e_{σ} und e_{π} zur Bestimmung der Ligandenfeldaufspaltung. Die relative Grösse der jeweiligen Parameter kann aus dem bekannten σ -, π -Donor-, Akzeptor Verhalten der einzelnen Liganden abgeschätzt werden. Wie sich zeigen lässt, sind die Parameter des AOM in die des Ligandenfeldmodells überführbar (Gerloch und Slade 1973; Lever 1968). Damit ist es möglich, die Ergebnisse der Ligandenfeldberechnungen anhand der Vorstellungen des AOM zu interpretieren. Gleichzeitig zeigt sich mit der Vereinbarkeit der in dem AO-Modell entwickelten Vorstellung der Kovalenz, dass die semi-empirische, vollparameterisierte Ligandenfeldtheorie in der Lage ist, den ganzen Bereich möglicher Bindungseigenschaften in anorganischen Komplexen zu überdecken.

B) Algorithmus für die Methode des starken Ligandenfeldes

1) Mehrelektronenfunktionen

Solange sich die d-Elektronen in reiner kugelsymmetrischer Umgebung befinden, transformieren sich ihre Eigenfunktionen alle nach derselben irreduziblen Darstellung D^1 der Rotationsgruppe R_3 . Beim Übergang zur Symmetriegruppe G zerfällt die irred. Darstellung der Einelektronenfunktionen nach

$$D^1 \rightarrow \sum a_i \Gamma_i \quad (18)$$

in Einelektronenfunktionen $|\alpha_{i\Gamma_i} \gamma_i\rangle$ der verschiedenen irreduziblen Darstellungen Γ_i mit den Komponenten γ_i von G . In der Oktaedersymmetrie beispielsweise bilden die d-Orbitale die Darstellungen t_{2g} und e_g , in D_{3h} -Symmetrie treten die Darstellungen a_1, e_t und e_e und in D_{4h} -Symmetrie die Darstellungen a_1, b_1, b_2 und e auf. Infolge des Pauli-Prinzips darf die Besetzungszahl N_i des Einelektronenorbitals φ_{Γ_i} nicht grösser sein als $(2s_i+1)d_{\Gamma_i} = 2d_{\Gamma_i}$, wenn d_{Γ_i} die Dimension der Darstellung Γ_i ist.

Ein vollständiger Basissatz zueinander orthogonaler Mehrelektronenfunktionen ergibt sich aus dem durch sämtliche Permutationen gebildeten Produkt der Elektronenkonfigurationen $\varphi_{\Gamma_i}^{N_i}$, wenn $N_i \leq 2d_{\Gamma_i}$ und $\sum_i N_i = N$.

$$\Psi(N) = |\varphi_{\Gamma_1}^{N_1}(\alpha_1 s_1 \Gamma_1 M_{S_1} \gamma_1 a_1)\rangle \dots |\varphi_{\Gamma_k}^{N_k}(\alpha_k s_k \Gamma_k M_{S_k} \gamma_k a_k)\rangle \quad (19)$$

Dabei gibt k die Anzahl der irred. Darstellungen der d-Orbitale an, (18). Bei der Programmierung erwies es sich als zweckmässig und mit den untersuchten Systemen vereinbar, die Mehrelektronenfunktionen soweit als möglich aus Paaren von Zweielektronenfunktionen zusammenzusetzen,

$$\begin{aligned} \Psi(N) = & |\varphi_{\Gamma_1} \varphi_{\Gamma_2}(\alpha_1 s_1 \Gamma_1 M_{S_1} \gamma_1 a_1)\rangle |\varphi_{\Gamma_3} \varphi_{\Gamma_4}(\alpha_2 s_2 \Gamma_2 M_{S_2} \gamma_2 a_2)\rangle * \\ & * \dots |\varphi_{\Gamma_N}(\alpha_N s_N \Gamma_N M_{S_N} \gamma_N a_N)\rangle \end{aligned} \quad (20)$$

wobei nicht notwendigerweise wie in (19) $\varphi_{\Gamma_i} = \varphi_{\Gamma_j}$ sein muss.

Dabei ist es möglich, dass dieselben Funktionen $\psi(N)$ einer Konfiguration verschiedene 'parent'-Indizes $(\alpha_1 S_1 \Gamma_1 \gamma_1 a_1)$ tragen, so dass die in der Weise wie in (20) gekoppelten Funktionen auf ihre Orthogonalität zueinander geprüft werden müssen. Die Orthogonalität wird direkt anhand der erzeugten Slater-Determinanten des N-Elektronensystems untersucht. Zur Berechnung der Slater-Determinanten werden die einzelnen Eielektronenbasisfunktionen gemäss dem direkten Produkt ihrer Darstellungen aneinander gekoppelt (11), so wie es der Einfluss der Elektronenwechselwirkung erfordert. Mit Hilfe der Wigner-Koeffizienten $\langle S_1 M_{S_1} S_2 M_{S_2} | S M_S \rangle$ zur Kopplung der Spinanteile und der Symmetriekopplungskoeffizienten $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$ lässt sich die Slater-Determinante der Mehrelektronenfunktion (20) direkt bestimmen. Dies sei am Beispiel für $N=4$ gezeigt.

$$\begin{aligned}
 & |\psi(\alpha S \Gamma M_S \gamma a) \{ \varphi_{\Gamma_1} \varphi_{\Gamma_2}(\alpha' S' \Gamma' \gamma' a') \varphi_{\Gamma_3} \varphi_{\Gamma_4}(\alpha'' S'' \Gamma'' \gamma'' a'') \} \rangle \\
 &= \sum_{M_S', M_S''} \sum_{\gamma', \gamma''} \langle S' M_{S'} S'' M_{S''} | S M_S \rangle \langle \Gamma' \gamma' \Gamma'' \gamma'' | \Gamma \gamma \rangle * \\
 &* \sum_{m_{S_1}, m_{S_2}} \sum_{\gamma_1, \gamma_2} |\alpha_1 1/2 \Gamma_1 m_{S_1} \gamma_1 a_1 \alpha_2 1/2 \Gamma_2 m_{S_2} \gamma_2 a_2 \rangle * \\
 &* \langle 1/2 m_{S_1} 1/2 m_{S_2} | S' M_{S'} \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma' \gamma' \rangle * \\
 &* \sum_{m_{S_3}, m_{S_4}} \sum_{\gamma_3, \gamma_4} |\alpha_3 1/2 \Gamma_3 m_{S_3} \gamma_3 a_3 \alpha_4 1/2 \Gamma_4 m_{S_4} \gamma_4 a_4 \rangle * \\
 &* \langle 1/2 m_{S_3} 1/2 m_{S_4} | S'' M_{S''} \rangle \langle \Gamma_3 \gamma_3 \Gamma_4 \gamma_4 | \Gamma'' \gamma'' \rangle \} = \\
 &= \sum_i c_i (\alpha_1 1/2 \Gamma_1 m_{S_1} \gamma_1 a_1)_i (\alpha_2 1/2 \Gamma_2 m_{S_2} \gamma_2 a_2)_i (\alpha_3 1/2 \Gamma_3 m_{S_3} \gamma_3 a_3)_i * \\
 &* (\alpha_4 1/2 \Gamma_4 m_{S_4} \gamma_4 a_4)_i = \sum_i c_i | (b_1 b_2 b_3 b_4)_i \rangle
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

wenn $|b_i\rangle$ die Eielektronenbasisfunktion symbolisiert

$$|b_i\rangle = |(\alpha_i 1/2 \Gamma_i m_{S_i} \gamma_i a_i)\rangle \tag{22}$$

Zur Normierung müssen die Determinanten mit dem Faktor $c_N = (\sum_i c_i^2)^{1/2}$ versehen werden.

$$\Psi(N) = 1/c_N \sum_i c_i |b_1 b_2 \dots b_N\rangle_i \quad (23)$$

Die Operatoren des Ligandenfeldes und der Elektronenwechselwirkung transformieren sich in der Symmetriegruppe G wie die totalsymmetrische Darstellung A_1 , so dass für die Matrixelemente von $H = \sum V_{LF} + \sum 1/r_{ij}$ gilt

$$\langle \alpha S \Gamma M_S \gamma | H | \alpha' S' \Gamma' M_S' \gamma' \rangle = \delta(S, S') \delta(\Gamma, \Gamma') \delta(M_S, M_S') \delta(\gamma, \gamma') \langle H \rangle \quad (24)$$

Damit zerfällt die Gesamtmatrix der Dimension $N \times N$ in Teilmatrizen der verschiedenen $S\Gamma a$ Systeme. Diese wiederum bilden identische Stufenmatrizen hinsichtlich der entsprechenden $(2S+1)d_{\Gamma}$ Komponenten M_S und γ . Damit müssen zur Berechnung des Gesamtsystems nur jeweils eine Komponente M_S bzw. γ der $(2S+1)d_{\Gamma a}$ Funktionen $S\Gamma a$ betrachtet werden. Beispielsweise liefert das d^6 -System in tetragonaler Symmetrie 10 1A_1 , 4 1A_2 , 7 1B_1 , 7 1B_2 , 11 1E , 4 3A_1 , 7 3A_2 , 5 3B_1 , 5 3B_2 , 12 3E und jeweils einen 5A_1 , 5B_1 , 5B_2 und 5E -Term. Damit genügen 76 Terme $S\Gamma a$ der insgesamt 210 Terme des d^6 -Problems zur vollständigen Berechnung der Ligandenfeld- und Elektronenwechselwirkung.

Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung müssen die Eigenfunktionen invariant gegenüber der gleichzeitigen Transformation der Spin- und Bahndarstellung sein. Zu diesem Zweck werden die Darstellungen des Spins Γ_S mit der Bahndarstellung Γ_T über die Symmetriekopplungskoeffizienten gekoppelt und mit dem zusätzlichen Symbol der Spin-Bahn-Eigenfunktionen $\Gamma(S\Gamma)$ nach Bethe bezeichnet, Gl. (12). Die Darstellungen der Basisfunktionen $D^S(G)$ des Spins ergeben sich aus der Umkehr der Beziehung (4), wenn $|SM_S\rangle = |jm\rangle$ gesetzt wird.

$$|SM_S\rangle = \sum_{\Gamma, \gamma, a} |S\Gamma \gamma a\rangle \langle S\Gamma \gamma a | SM_S\rangle \quad (25)$$

Die Spin-Bahn-Eigenfunktionen $\Psi(\Gamma(S\Gamma))$ ergeben sich dann als Linearkombination der einzelnen Funktionen $|\Psi(\alpha S \Gamma M_S \gamma a)\rangle$ aus (21)

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_i(S\Gamma) | &= | \Gamma_{SM_S} \rangle | \alpha \Gamma \gamma a \rangle = \\ &= \sum_{\gamma, M_S} \sum_{\Gamma' | \gamma', a'} \langle S\Gamma' \gamma' a' | SM_S \rangle \langle \Gamma \gamma \Gamma' \gamma' | \Gamma \gamma \rangle | \alpha \Gamma \gamma a \rangle | S\Gamma' \gamma' a' \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

Innerhalb der Symmetriegruppe G transformiert sich der Operator der Spin-Bahn-Kopplung wie die totalsymmetrische Darstellung A_1 , so dass gilt

$$\langle T \gamma (S T) | \xi(r) \underline{s} | T' \gamma' (S' T') \rangle = \delta(T, T') \delta(\gamma, \gamma') \langle \gamma \gamma' \rangle \quad (27)$$

Damit zerfällt z.B. das Gesamtsystem der Konfiguration d^6 in 33 Γ_1 , 23 Γ_2 , 27 Γ_3 , 27 Γ_4 und 2 x 50 Γ_5 Spin-Bahn-Terme. Unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung erweitert sich das d^6 -Problem von 76 Termen auf 160 Terme. Die Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung führt dazu, dass infolge der bevorzugten Richtung des angelegten Magnetfeldes der Operator (1) sich nicht mehr nach der Darstellung A_1 transformiert. Damit treten schliesslich Wechselwirkungen zwischen allen 210 Termen auf.

2) Wigner-Koeffizienten

Die Kopplung zweier Drehimpulse j_1 und j_2 führt zu verschiedenen Gesamtdrehimpulsen j . Mit Hilfe der Wignerkoeffizienten lässt sich das Produkt zweier Drehimpulse zu einem bestimmten Gesamtdrehimpuls j in definierter Weise durchführen.

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle \quad (28)$$

Der Wigner-Koeffizient berechnet sich allgemein nach:

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle &= \delta(m_1 + m_2, m) (2j+1)^{1/2} \Delta(j_1 j_2 j)^{-1/2} \\ &\quad * [(j_1 + m_1)! (j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)! (j + m)! (j - m)!]^{1/2} \\ &\quad * \sum_z (-1)^z [z! (j_1 + j_2 - j - z)! (j_1 - m_1 - z)! (j_2 + m_2 - z)! \\ &\quad * (j - j_1 - m + z)!]^{-1} \end{aligned} \quad (29)$$

$$\Delta(j_1 j_2 j) = [(j + j_1 - j)! (j + j_2 - j)! (j + j - j)! / (j + j_1 + j_2 + 1)!]^{1/2}$$

Der Gebrauch der Wigner-Koeffizienten bei der Aufstellung der Mehr-elektronenfunktionen (21) gestattet eine Vereinfachung der numerischen Berechnung. Da sich hier, wie auch in (28), die Summation nur auf die

Koeffizienten m_1 und m_2 bezieht, können diejenigen Glieder, die allein die konstanten Größen j_1 , j_2 , j und m enthalten, herausgezogen werden, so dass gilt

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle &= \delta(m_1 + m_2, m) [(j_1 + m_1)! (j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)!]^{1/2} \\ &\sum_z (-1)^z [z! (j_1 + j_2 - j - z)! (j_1 - m_1 - z)! (j_2 + m_2 - z)! \\ &(j - j_2 + m_1 + z)! (j - j_1 - m_2 + z)!]^{-1} \end{aligned} \quad (30)$$

Durch das Herausziehen der konstanten Glieder muss neben der Bedingung $m_1 + m_2 = m$ zusätzlich berücksichtigt werden, dass der Koeffizient Null ist, wenn j nicht im Bereich von $|j_1 + j_2|$ und $|j_1 - j_2|$ liegt.

3) Symmetriekopplungskoeffizienten

Das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen Γ_1 und Γ_2 lässt sich mit dem Symmetriekopplungskoeffizienten $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$ in die irreduziblen Darstellungen Γ reduzieren, entsprechend $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \rightarrow \sum \Gamma$. Für die Basisfunktionen $\Gamma \gamma$ stellt sich dies wie folgt dar:

$$| \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma \gamma \rangle = \sum_{\gamma_1, \gamma_2} | \Gamma_1 \gamma_1 \rangle | \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle \quad (31)$$

Da die Basisfunktionen der Darstellungen Γ der Symmetriegruppe G mit den Drehimpulsvektoren $|j m\rangle$ der Rotationsgruppe R_3 über (4) in Beziehung stehen, lassen sich die Symmetriekopplungskoeffizienten mit Hilfe der Wigner-Koeffizienten berechnen. Nach König und Kremer (1973) gilt:

$$\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle = \langle j_1 \Gamma_1 \gamma_1 a_1, j_2 \Gamma_2 \gamma_2 a_2 | j \Gamma \gamma a \rangle / (j_1 \Gamma_1 a_1, j_1 \Gamma_1 a_1 | j \Gamma a) \quad (32)$$

dabei ist

$$\begin{aligned} \langle j_1 \Gamma_1 \gamma_1 a_1, j_2 \Gamma_2 \gamma_2 a_2 | j \Gamma \gamma a \rangle &= \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m \rangle^* \\ &* \langle j_1 \Gamma_1 \gamma_1 a_1 | j_1 m_1 \rangle \langle j_2 \Gamma_2 \gamma_2 a_2 | j_2 m_2 \rangle \langle j \Gamma \gamma a | j m \rangle \end{aligned} \quad (33)$$

und

$$\begin{aligned} (j_1 \Gamma_1 a_1, j_2 \Gamma_2 a_2 | j \Gamma a) &= \left[\sum_{\gamma_1, \gamma_2} \langle j_1 \Gamma_1 \gamma_1 a_1, j_2 \Gamma_2 \gamma_2 a_2 | j \Gamma \gamma a \rangle^* \right. \\ &\quad \left. * \langle j_1 \Gamma_1 \gamma_1 a_1, j_2 \Gamma_2 \gamma_2 a_2 | j \Gamma \gamma a \rangle \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

Die Elemente der unitären Matrix $\langle j\Gamma\gamma a | jm \rangle$ sind bereits in (4) und (5) definiert. Die in dieser Weise aufgestellten Koeffizienten lassen sich unter Benutzung des Lemmas von Racah mit einem allgemeinen Phasenfaktor versehen. Diese sonst wesentliche Tatsache ist in diesem Formalismus ohne Belang, da die Phase stets direkt mit der jeweiligen Slater-Determinante verknüpft ist.

Für die Symmetriekopplungskoeffizienten gelten folgende Orthogonalitätsrelationen

$$\sum_{\gamma_1, \gamma_2} \langle \Gamma \gamma | \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma' \gamma' \rangle = \delta(\Gamma, \Gamma') \delta(\gamma, \gamma') \quad (35)$$

$$\sum_{\Gamma, \gamma} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle \langle \Gamma \gamma | \Gamma_1 \gamma'_1 \Gamma_2 \gamma'_2 \rangle = \delta(\gamma_1, \gamma'_1) \delta(\gamma_2, \gamma'_2) \quad (36)$$

Bei Änderung der Basisfunktionen (4)

$$| \Gamma \gamma' \rangle = \sum | \Gamma \gamma \rangle \langle \Gamma \gamma | \Gamma \gamma' \rangle \quad (37)$$

transformieren sich die Kopplungskoeffizienten (32) entsprechend

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_1 \gamma'_1 \Gamma_2 \gamma'_2 | \Gamma \gamma \rangle &= \sum_{\gamma_1, \gamma_2, \gamma} \langle \Gamma_1 \gamma'_1 | \Gamma_1 \gamma_1 \rangle \langle \Gamma_2 \gamma'_2 | \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \\ &\quad * \langle \Gamma \gamma | 1 \gamma' \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle . \end{aligned} \quad (38)$$

4) Berechnung der Matrixelemente

a) Die Einelektronenmatrixelemente der Ligandenfeldoperatoren

Der Ligandenfeldoperator $V_{LF}(r, \theta, \varphi)$ lässt sich im allgemeinen in harmonische Tensoroperatoren $C_q^{(k)}$ entwickeln

$$V_{LF}(r, \theta, \varphi) = \sum_{k, q} B_q^k(r) C_q^{(k)}(\theta, \varphi) \quad (39)$$

Die Summation erstreckt sich über die Komponenten $C_q^{(k)}$, die sich unter den Transformationen der Symmetriegruppe G wie die totalsymmetrische Darstellung A_1 verhalten. Für das oktaedrische Ligandenfeld gilt

$$V_{O_h} = B_o^4(r) \left\{ C_o^{(4)}(\theta, \varphi) + (5/14)^{1/2} [C_4^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi)] \right\} \quad (40)$$

bzw.

$$V_{O_h}' = B_o'^4(r) \left\{ C_o^{(4)}(\theta\varphi) + (10/7)^{1/2} [C_3^{(4)}(\theta\varphi) - C_{-3}^{(4)}(\theta\varphi)] \right\} \quad (41)$$

wenn die z-Achse in Richtung der dreizähligen Hauptachse liegt.

Für die axiale Komponente eines trigonalen oder tetragonalen Ligandenfeldes erhält man

$$V_{ax} = -B_o^2(r) C_o^{(2)}(\theta\varphi) - B_o'^4(r) C_o^{(4)}(\theta\varphi) \quad (42)$$

Der gesamte Operator für diese Felder heisst dann

$$V_{D_{4h}} = V_{O_h} + V_{ax} \quad (43)$$

$$V_{D_{3h}}' = V_{O_h}' + V_{ax} \quad (44)$$

Mit der Komponente für rhombische Felder

$$V_{rh} = -B_2^2(r) [C_2^{(2)}(\theta\varphi) + C_{-2}^{(2)}(\theta\varphi)] - B_2^4(r) [C_2^{(4)}(\theta\varphi) + C_{-2}^{(4)}(\theta\varphi)] \quad (45)$$

heisst der Operator für ein Ligandenfeld der Punktgruppe C_{2v}

$$V_{C_{2v}} = V_{O_h} + V_{ax} + V_{rh} \quad (46)$$

Die Einelektronenmatrixelemente der Operatoren (39) lassen sich über die Eigenfunktionen $\langle 1m_1 \rangle$ der Rotationsgruppe R_3 in folgender Weise berechnen

$$\begin{aligned} \langle 1m_1 | \sum_{k,q} B_q^k(r) C_q^{(k)}(\theta\varphi) | 1'm_1' \rangle &= \sum_{k,q} \langle B_q^k(r) \rangle \langle 1m_1 | C_q^{(k)}(\theta\varphi) | 1m_1' \rangle \\ &= \sum_{k,q} \langle B_q^k(r) \rangle c^k(1, m_1, 1', m_1') \end{aligned}$$

wobei der Koeffizient der Winkelanteile

$$c^k(1, m_1, 1', m_1') = \langle 1m_1 | 1'm_1' k m_1 - m_1' \rangle \langle 1 0 | k 0 1' 0 \rangle \quad (48)$$

in die Wigner-Koeffizienten (29) zerlegt werden kann. Die Erwartungswerte für die Radialanteile $\langle B_q^k(r) \rangle$ werden durch die in der Ligandenfeldtheorie üblichen Parameter ersetzt.

$$\begin{aligned}
Dq &= 1/21 \langle B_0^4(r) \rangle \\
Dt &= 1/21 \langle B_0''^4(r) \rangle \\
Ds &= 1/7 \langle B_0^2(r) \rangle \\
Du &= 1/7 \langle B_2^2(r) \rangle \\
Dv &= 1/21 \langle B_2^4(r) \rangle
\end{aligned} \tag{49}$$

b) Die Einelektronenmatrixelemente des Spin-Bahn-Kopplungs-Operators

Der Spin-Bahn-Kopplungs-Operator lässt sich durch Drehimpulsoperatoren ausdrücken

$$\xi(r) \underline{l} \cdot \underline{s} = \xi(r) \left[l_z s_z + 1/2(l_+ s_- + l_- s_+) \right], \tag{50}$$

wobei die Wirkungsweise der einzelnen Operatoren folgendermassen definiert ist

$$l_z s_z |m_l m_s\rangle = m_l m_s |m_l m_s\rangle$$

$$l_{\pm} s_{\mp} |m_l m_s\rangle = [(l \mp m_l)(l \pm m_l + 1)(s \pm m_s)(s \mp m_s + 1)]^{1/2} |m_l \pm 1 m_s \mp 1\rangle \tag{51}$$

Die Einelektronenmatrixelemente mit den Basisfunktionen $|sl m_s m_l\rangle$ heissen dann

$$\begin{aligned}
\langle sl m_s m_l | \xi(r) \underline{l} \cdot \underline{s} | s' l' m'_s m'_l \rangle &= \langle \xi(r) \rangle \delta(m_s, m'_s) \delta(m_l, m'_l) m_s m_l + \\
&+ 1/2 [\delta(m_s, m_s \mp 1) \delta(m_l, m_l \pm 1) (l \mp m_l)(l \pm m_l + 1)(s \pm m_s)(s \mp m_s + 1)]^{1/2}
\end{aligned} \tag{52}$$

Für den Erwartungswert $\langle \xi(r) \rangle$ wird die Spin-Bahn-Kopplungs-Konstante ζ als Parameter eingeführt.

c) Die Einelektronenmatrixelemente des Zeeman-Operators

Den Einfluss eines äusseren Magnetfeldes auf die Elektronenzustände beschreibt der Zeeman-Operator aus (1)

$$H_{\text{Magn}} = \beta H (k \underline{l} + g \underline{s}). \tag{53}$$

Dabei ist β das Bohrsche Magneton, H der Vektor des angelegten Magnetfeldes, k der Stevens'sche Bahnreduktionsfaktor und g der gyromag-

netische Faktor, $g = 2,0023$. Der Zeeman-Operator (53) heisst, in seine Komponenten zerlegt

$$H_{\text{Magn}} = \beta \underline{H} [\kappa l_z + 2s_z + \kappa(l_+ + l_-) + 2(s_+ + s_-)] \quad (54)$$

Die Einelektronenmatrixelemente mit den Basisfunktionen $|slm_s m_l\rangle$ heissen

$$\begin{aligned} \langle slm_s m_l | H_{\text{Magn}} | s'l'm'_s m'_l \rangle = & \langle \beta H \rangle \left\{ \delta(m_l, m'_l) m_l + \delta(m_s, m'_s) 2m_s + \right. \\ & + \delta(m_l, m'_l + 1) \cdot \kappa [(1+m_l)(1+m_l+1)]^{1/2} + \\ & \left. + \delta(m_s, m'_s + 1) \cdot 2[(s+m_s)(s+m_s+1)]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

Die hier gewählten Einelektronenfunktionen $|slm_s m_l\rangle$ der Drehimpulsoperatoren stehen über (4) mit den Einelektronenbasisfunktionen der Symmetriegruppe G in Beziehung

$$|b\rangle = |\alpha \ 1/2 \ 1 \ m_s m_l \gamma a\rangle = \sum_{m_l} |\alpha \ 1/2 \ 1 \ m_s m_l \gamma a\rangle \langle \Gamma \gamma a | 1 m_l \rangle \quad (56)$$

Damit stellen sich die Einelektronenmatrixelemente mit den symmetrieadaptierten Eigenfunktionen des starken Feldes als Linearkombinationen der Matrixelemente (47), (52) oder (55) dar.

$$\begin{aligned} \langle b | h_i | b' \rangle = & \sum_{m_l, m'_l} \langle 1 m_l | \Gamma \gamma a \rangle \langle \Gamma \gamma' a' | 1 m'_l \rangle * \\ & * \langle \alpha \ 1/2 \ 1 m_s m_l | h_i | \alpha' 1/2 \ 1 m'_s m'_l \rangle \end{aligned} \quad (57)$$

Bei Änderung der Basisfunktionen

$$|b'_i\rangle = \sum_j |b_j\rangle \langle b_j | b'_i \rangle \quad (58)$$

transformieren sich die Einelektronenmatrixelemente entsprechend

$$\langle b'_i | h | b'_k \rangle = \sum_{j,l} \langle b'_i | b_j \rangle^* \langle b_l | b'_k \rangle \langle b_j | h | b_l \rangle \quad (59)$$

d) Die Matrixelemente des Zweielektronenoperators der Elektronenwechselwirkung

Die Matrixelemente des Operators der Elektronenwechselwirkung mit den Drehimpulseigenfunktionen $|slm_{s1}m_{l1}\rangle$ berechnen sich wie folgt (Golding 1969)

$$\begin{aligned} & \langle s_1 l_1 m_{s1} m_{l1} \ s_2 l_2 m_{s2} m_{l2} | g_{12} | s_3 l_3 m_{s3} m_{l3} \ s_4 l_4 m_{s4} m_{l4} \rangle = \\ & = \delta(m_{s1}, m_{s3}) \delta(m_{s2}, m_{s4}) \delta(m_{l1} + m_{l2}, m_{l3} + m_{l4}) * \\ & * \sum_k c^k(l_1, m_{l1}, l_3, m_{l3}) c^k(l_4, m_{l4}, l_2, m_{l2}) \cdot F^k \end{aligned} \quad (60)$$

Die Koeffizienten $c^k(l, m, l', m')$ sind bereits in (48) definiert worden, die Grössen F^k sind die Slater-Condon Parameter der Elektronenwechselwirkung. Gewöhnlich schliesst man den Zähler Z der c^k -Glieder mit in den Parameter ein und definiert $F_k = F^k/Z$. Diese Parameter lassen sich in die für d-Elektronen üblichen Racah-Parameter A, B und C überführen.

$$\begin{aligned} A &= F_0 - 49F_4 \\ B &= F_2 - 5F_4 \\ C &= 35F_4 \end{aligned} \quad (61)$$

Die Transformation der Basisfunktionen $|slm_{s1}m_{l1}\rangle$ des Zweielektronenmatrixelements in die in (56) definierten Symmetriebasisfunktionen $|b_i\rangle$ liefert

$$\begin{aligned} & \langle b_1 b_2 | g | b'_1 b'_2 \rangle = \sum_{m_{l1}, m_{l2}} \sum_{m'_{l1}, m'_{l2}} \langle l_1 m_{l1} | T_1 \gamma_1 a_1 | l_1 m'_{l1} \rangle \langle l_2 m_{l2} | T_2 \gamma_2 a_2 | l_2 m'_{l2} \rangle \\ & * \langle l_2 m_{l2} | T_2 \gamma_2 a_2 | l_2 m'_{l2} \rangle \langle l_1 m_{l1} | T_1 \gamma_1 a_1 | l_1 m'_{l1} \rangle \\ & * \langle s_1 l_1 m_{s1} m_{l1} \ s_2 l_2 m_{s2} m_{l2} | g_{12} | s_1 l_1 m'_{s1} m'_{l1} \ s_2 l_2 m'_{s2} m'_{l2} \rangle \end{aligned} \quad (62)$$

e) Berechnung der Mehrelektronenmatrixelemente

Die Matrixelemente der Mehrelektronenfunktionen $\Psi(N)$ aus (21) lassen sich auf die Eielektronenmatrixelemente (57) der Eielektronenoperatoren h_1 bzw. auf die Zweielektronenmatrixelemente (62) des Zweielektronenoperators g_{ij} zurückführen.

$$\begin{aligned} & \langle \Psi^N(\alpha S \Gamma M_S \gamma a) | H | \Psi^N(\alpha' S' \Gamma' M_{S'} \gamma' a') \rangle = \\ & = \sum_i c_i \langle (b_1 b_2 \dots b_N)_i | H | \sum_j c_j | (b_1 b_2 \dots b_N)_j \rangle = \\ & = \sum_{i,j,k,l} c_i c_j \langle b_{li} | h_k | b_{kj} \rangle \langle (b_{li})^{-1} | (b_{kj})^{-1} \rangle \end{aligned} \quad (63)$$

Der Ausdruck $\langle (b_{li})^{-1} | (b_{kj})^{-1} \rangle$ soll das Orthogonalitätsintegral zwischen den verbleibenden Slater-Determinanten $\Psi(N-1)$ darstellen, deren Komponenten b_{li} bzw. b_{kj} fehlen.

Analog gilt für den Zweielektronenoperator G_{ij}

$$\begin{aligned} & \langle \Psi^N(\alpha S \Gamma M_S \gamma a) | G | \Psi^N(\alpha' S' \Gamma' M_{S'} \gamma' a') \rangle = \\ & = \sum_{i,j} c_i c_j \langle (b_1 b_2 \dots b_N)_i | G | (b_1 b_2 \dots b_N)_j \rangle \\ & = \sum_{i,j,k,l} \sum_{r,s} c_i c_j [\langle b_{ri} b_{si} | g_{kl} | b_{kj} b_{lj} \rangle - \langle b_{ri} b_{si} | g_{lk} | b_{lj} b_{kj} \rangle] \\ & \quad * \langle (b_{ri} b_{si})^{-1} | (b_{kj} b_{lj})^{-1} \rangle \end{aligned} \quad (64)$$

Die Matrixelemente $\langle b_1 b_2 | g_{12} | b'_1 b'_2 \rangle$ sind in (62) berechnet, der Ausdruck $\langle (b_1 b_2)^{-1} | (b'_1 b'_2)^{-1} \rangle$ stellt wie oben das Orthogonalitätsintegral dar, wie es sich aus den verbleibenden Slater-Determinanten $\Psi(N-2)$ ergibt.

5) Programmtechnischer Aufbau

In jeder Symmetriegruppe G gibt es für den Algorithmus einen festen Satz von Bezugselementen, der unverändert für alle Mehrelektronensysteme d^N gilt. Aus Gründen der Rechenzeitoptimierung werden diese Elemente, das sind die Symmetriekopplungskoeffizienten (32) und die Ein- bzw. Zweielektronenmatrixelemente (57), (62) der einzelnen Operatoren

des Gesamthamiltonoperators (1) einmal berechnet und in einer Datei gespeichert. Dazu wird ein Basissatz $|b\rangle$ der 10 Einelektronen-d-Funktionen für die jeweilige Symmetriegruppe G festgelegt

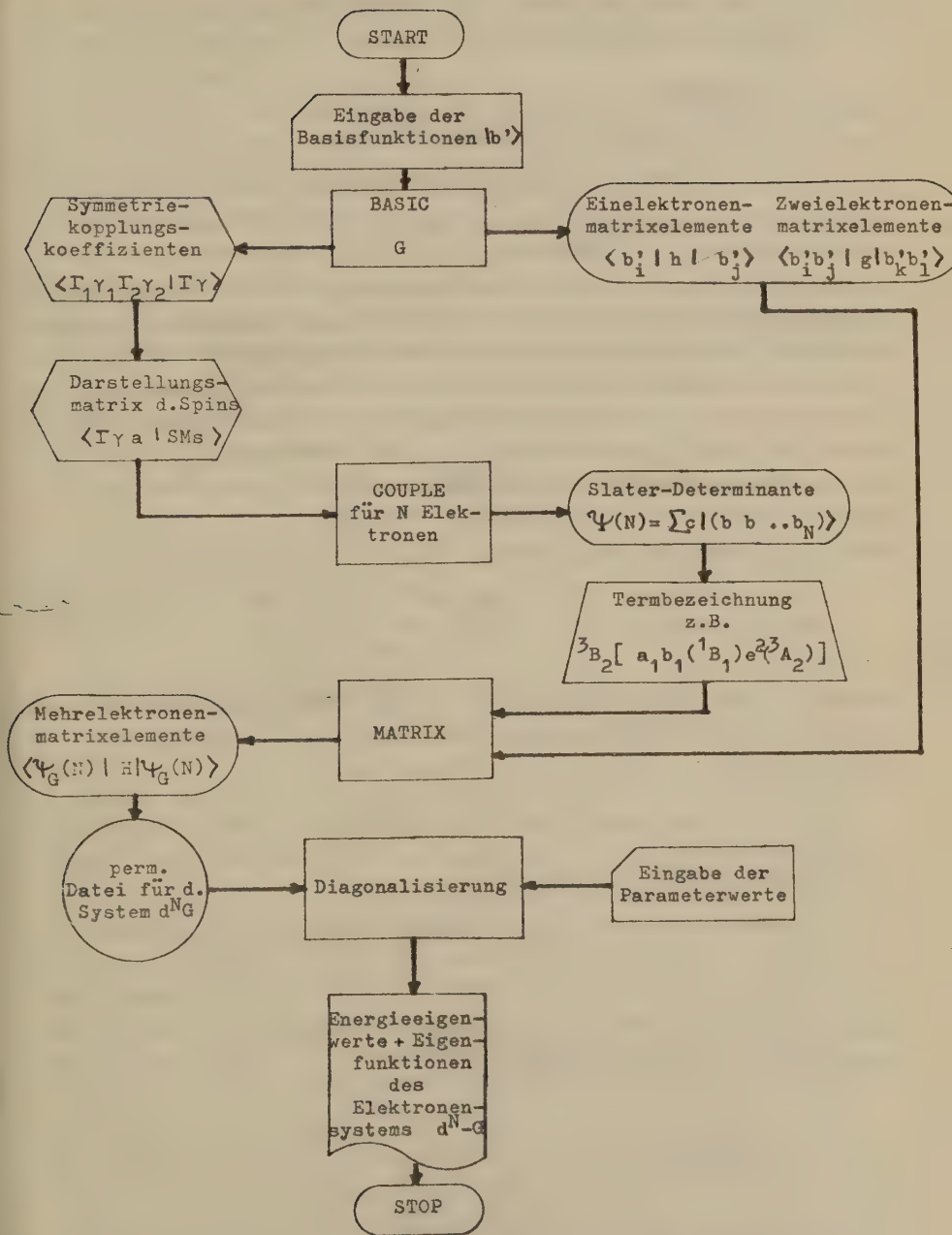
$$|b\rangle = |\alpha \ 1/2 \ T m_g \gamma a\rangle = \sum_{m_1} |\alpha \ 1/2 \ l m_g m_1\rangle \langle l m_1 | T \gamma a \rangle \quad (56)$$

aus dem jeder gewünschte Basissatz $|b'\rangle$ durch die Transformation

$$|b'_j\rangle = \sum_i |b_i\rangle \langle b_i | b'_j \rangle$$

gebildet werden kann. Mit der Definition einer neuen Basis werden die gespeicherten Symmetriekopplungskoeffizienten und Matrixelemente entsprechend der Matrix $\langle b | b' \rangle$ nach (38) und (59) transformiert. Damit ist gewährleistet, dass die Wirkungsweise der Operatoren stets der gewählten Basis der Mehrelektronenfunktionen entspricht. Gleichzeitig wird die für die Aufstellung der Spin-Bahn-Eigenfunktionen notwendige Darstellungsmatrix des Spins, $\langle T \gamma a | S M_s \rangle$ über (56) und (58) dem System angepasst.

Das Programm arbeitet in der Weise, dass zunächst die 10 gewünschten Einelektronenbasisfunktionen $|b'\rangle$ über die Standardfunktion $|b\rangle$ eingegeben werden. Dabei sind auch solche Basisfunktionen erlaubt, deren Koeffizienten als Folge der Invarianz gegenüber der Zeitumkehr imaginäre Anteile enthalten. Der erste Programmteil (BASIC) stellt für die Basis $|b'\rangle$ die transformierten Symmetriekopplungskoeffizienten, die Ein- bzw. Zweielektronenmatrixelemente und die Darstellungsmatrix des Spins, zusammen mit der Definition der Einelektronenfunktionen $|b'\rangle$ auf einer Datei zur Verfügung. Der zweite Programmteil (COUPLE) erzeugt aus dieser Information die Slater-Determinanten des vollständigen Basissatzes eines beliebigen Mehrelektronensystems d^N . Die resultierenden Funktionen werden mit entsprechend charakterisierenden Termbezeichnungen versehen. Zur Berechnung der Matrixelemente zerlegt der Programmteil MATRIX die Mehrelektronenmatrixelemente der Slater-Determinanten gemäss (63) und (64) in die Ein- und Zweielektronenmatrixelemente, deren Wert von Datei I gelesen wird. Die resultierende Matrix wird zusammen mit den Termbezeichnungen aus COUPLE in eine permanente Datei geschrieben. Diese Datei enthält sämtliche Informationen für das System d^N in der betreffenden Symmetriegruppe G, so dass allein daraus die Energieeigenwerte für beliebige Parametersätze berechnet werden können. Dazu werden die einzelnen Matrizen mit den jeweils eingelesenen Parameterwerten multipliziert, zusammengefasst und diagonalisiert. Die Energieeigenwerte werden mit den aufgestellten Termbezeichnungen charakterisiert. Im folgenden ist der Programmablauf schematisch dargestellt.



Flussdiagramm des Algorithmus' für die Methode des starken Feldes

III) Untersuchungen an Systemen der Konfiguration d^5 und d^6 in Grundzuständen mittleren Spins

A) Grundlagen

1) Die magnetische Suszeptibilität

Der Paramagnetismus liefert durch seine Temperaturabhängigkeit und sein mögliches anisotropes Verhalten eine Fülle von Informationen über die Elektronenverteilung des betreffenden Metallions. Der Betrag des magnetischen Moments ist eng verbunden mit der Spinmultiplizität des Grundzustandes, während der Temperaturverlauf zeigt, inwieweit angeregte Niveaus thermisch besetzt sind. Damit erhält man eine Aussage über die Lage der tiefstliegenden Niveaus, insbesondere über die Grösse der Nullfeldaufspaltung. Die Nullfeldaufspaltung ist die Aufspaltung des Spinmultipletts allein durch den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Unmittelbaren Aufschluss über das Ausmass der Symmetrieverzerrung gibt der Temperaturverlauf der magnetischen Anisotropie.

Die molare Suszeptibilität einer Substanz ist definiert als

$$\chi = - \frac{N_0}{H} \frac{\sum \partial E_i / \partial H_i \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)}, \quad (65)$$

wobei N_0 die Loschmidtsche Zahl und H die Magnetfeldstärke ist. Nach Van Vleck lässt sich die Energie eines Systems unter Einwirkung des Magnetfeldes H nach einer Reihe von H entwickeln.

$$E_i = W_i^0 + W_i^{(1)}H + W_i^{(2)}H^2 + \dots$$

so dass sich schliesslich für (65) ergibt

$$\chi = N \frac{\sum [(W_i^{(1)})^2/kT - 2W_i^{(2)}] \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)} \quad (66)$$

Dabei sind $W_i^{(1)}$ und $W_i^{(2)}$ die Störungsenergien erster und zweiter Ordnung des Zeeman-Operators H_{Magn} (53)

$$W_i^{(1)} = \langle \Gamma_i | H_{\text{Magn}} | \Gamma_i \rangle$$

$$W_i^{(2)} = \sum_j \frac{[\langle \Gamma_i | H_{\text{Magn}} | \Gamma_j \rangle]^2}{E_i - E_j}$$

Die Funktionen Γ_i sind die durch das Magnetfeld ungestörten Eigenfunktionen des d^N -Systems, so wie sie sich nach Diagonalisierung der Matrizen der Elektronenwechselwirkung, der Spinbahnkopplung und des Ligan-denfeldes ergeben.

Aus dem Störglied zweiter Ordnung geht hervor, dass die Wechselwirkungs-energien zweier Terme im Magnetfeld stets sehr viel kleiner sein müssen als die Energiedifferenz der Terme im ungestörten Zustand

$$(E_i - E_j) \gg |\langle \Gamma_i | H_{\text{Magn}} | \Gamma_j \rangle|$$

Gerade bei Betrachtung von axialen Verzerrungen und niedrigeren Sym-metrien ist diese Bedingung jedoch nicht immer erfüllt. Diesen Nach-teil aus der Anwendung der Van-Vleck-Gleichung (66) kann man ausschalt-en, wenn man direkt von der Definition (65) ausgeht und die Differen-tiation numerisch ausführt

$$\chi = - \frac{N_0}{H} \frac{\sum \Delta E_i / \Delta H \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)}, \quad (67)$$

d.h., die Energieänderungen ΔE der Zeeman-Niveaus bei einer endlich kleinen Änderung $2\Delta H$ der Magnetfeldstärke H werden statt über das Differential $\partial E / \partial H$ über den Differenzenquotienten $\Delta E / \Delta H$ berechnet.

$$\chi = - \frac{N_0}{H} \frac{1/(2\Delta H) \sum (E_i(H+\Delta H) - E_i(H-\Delta H)) \exp[-1/2(E_i(H+\Delta H) + E_i(H-\Delta H))/kT]}{\sum \exp[-1/2(E_i(H+\Delta H) + E_i(H-\Delta H))/kT]} \quad (68)$$

Die Glieder $E_i(H)$ sind die Energien der Zeeman-Niveaus, auf die das Magnetfeld H wirkt. Sie berechnen sich aus der Diagonalisierung der vollständigen Zeeman-Matrix. Der Operator H_{Magn} (53) erzeugt Wechsel-wirkungen zwischen den Termen sämtlicher Darstellungen, so dass im Fall von vier (n) bzw. sechs ($10-n$) Elektronen die Zeeman-Matrix die Dimension 210×210 $[(\frac{n}{10}) \times (\frac{n}{10})]$ annimmt. Da die Energie exponen-tiell eingeht, ist es im allgemeinen nicht notwendig, die gesamte Ma-trix zu diagonalisieren. Es genügt, die Elemente zu betrachten, die zu den Energien $E_i(H) < 15 \text{ kT}$ gehören, so dass die Summation bei den Gliedern mit $\exp(-15)$ abbricht. Es muss hier betont werden, dass die Vernachlässigung der Terme mit $E_i(H) > 15 \text{ kT}$ nur die Boltzmann Verteilung betrifft. Die magnetische Wechselwirkung wird uneingeschränkt zwischen allen in Frage kommenden Termen berechnet. Die Ergebnisse

der Methode der numerischen Differentiation sind mit denen der Van-Vleck Näherung, soweit sie sich vergleichen lassen, identisch. Die numerische Methode hat jedoch den Vorteil, dass sie sich ohne Einschränkung auf alle Systeme, unabhängig von der jeweiligen Termfolge, anwenden lässt. Weiterhin gestattet sie die Berechnung der Abhängigkeit des magnetischen Moments vom angelegten Magnetfeld.

Das effektive magnetische Moment ergibt sich aus der Beziehung

$$\mu = (3k/N\beta^2 \chi \cdot T)^{1/2} = 2.828 \sqrt{(\chi \cdot T)} \quad (69)$$

Die experimentell gemessene molare Suszeptibilität χ_m setzt sich zusammen aus der Suszeptibilität des Paramagnetismus χ'_m des Zentralions und des Diamagnetismus χ_{dia} der i Atome des Moleküls

$$\chi_m = \chi'_m + \sum_i \chi_{dia}$$

In der magnetochemischen Literatur wird χ'_m gelegentlich in einen temperaturabhängigen $\chi'_m{}^{para}$ und einen temperaturunabhängigen Beitrag $N\alpha$ zerlegt

$$\chi'_m = \chi'_m{}^{para} + N\alpha$$

Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP) resultiert nach Van Vleck aus einem Zeemaneffekt zweiter Ordnung des Grundzustandes mit angeregten Niveaus der Energie $E \gg kT$. Eine gesonderte Betrachtung des TIP ist dann notwendig, wenn die magnetische Suszeptibilität näherungsweise berechnet wird, insbesondere, wenn nur die Aufspaltung des Grundzustands betrachtet wird. Der TIP-Beitrag ist sozusagen ein Korrekturglied der Van-Vleck-Näherung. In der oben gezeigten vollständigen Berechnung der magnetischen Suszeptibilität ist der Anteil des TIP bereits enthalten und muss nicht eigens berücksichtigt werden. Das effektive magnetische Moment ergibt sich dann aus dem Experiment zu

$$\mu_{eff}^{exp} = 2.828 \sqrt{(\chi'_m \cdot T)} \quad BM$$

und kann direkt mit dem berechneten magnetischen Moment (69) verglichen werden. Nach dieser Beziehung sollten die Systeme dem Curie-Gesetz folgen, $\chi'_m = C_m/T$. Die Mehrzahl der Verbindungen gehorcht jedoch dem Curie-Weiss Gesetz für magnetisch unverdünnte Systeme $\chi'_m = C_m/(T + \theta_p)$. In einer kürzlich erschienen Arbeit zeigt Van Vleck (1974) noch einmal, dass von der Theorie für verdünnte Systeme die Curie-Weiss Kon-

stante θ_p gleich Null sein muss. Demnach hat θ_p für Komplexe keine physikalische Bedeutung, sondern nur phänomenologischen Charakter.

Der Betrag des magnetischen Moments ist gewöhnlich zum grössten Teil allein durch die Spinmultiplizität des betreffenden Zentralions bestimmt. Der Anteil des Bahndrehmoments am magnetischen Moment wird mehr oder weniger unterdrückt, als Folge davon, dass L im Gegensatz zu S keine reine Quantenzahl mehr ist, sobald die Symmetrie des Systems nicht mehr kugelsymmetrisch ist. Die Eigenwerte von L sind keine Eigenwerte des Systems und damit ist die $(2L+1)$ -fache Bahnentartung der Terme aufgehoben. Der Einfluss der verschiedenen Symmetrien auf die Entartung des Bahndrehmoments geht in die vollständige Berechnung der Suszeptibilität direkt über die Ligandenfeldaufspaltung ein. Eine zusätzliche Reduktion des Bahndrehmoments ergibt sich nach Stevens (1953) aus Betrachtungen der MO-Theorie. Stevens ersetzt dabei den Operator L durch κL . Zur Reduktion κ tragen nach Gerloch und Miller (1968) zwei Faktoren bei

i) die Überlappung der d-Orbitale des Metallions mit den freien Orbitalen der Liganden. Dabei ist κ sowohl vom Metall-Ligand Überlappungsintegral als auch von der Ligand-Ligand Überlappung abhängig;

ii) beim Fehlen eines Inversionszentrums können die Metall-d-Orbitale mit anderen Metallorbitalen mischen. Da die Beiträge von 'geraden' und 'ungeraden' Funktionen zum Gesamtdrehmoment entgegengesetzt sind, resultiert daraus eine Verringerung von κ . Diese ist im allgemeinen grösser als die erstgenannte.

Das Zusammenwirken beider Faktoren lässt erkennen, dass für den Bahnreduktionsfaktor κ kein einfacher Zusammenhang zu den Eigenschaften der Liganden herzustellen ist, wie das z.B. beim nephelauxetischen Effekt der Fall ist.

Die magnetische Suszeptibilität (68) wird in der hier entwickelten Theorie durch die Parameter B , C , ζ , κ und die Parameter des Ligandenfeldes Dq , Dt , Ds usw. bestimmt. Infolge der Komplexität der vollständigen Berechnung des magnetischen Moments kann keiner dieser Parameter direkt aus den experimentellen Daten entnommen werden. Aussagen erhält man erst, wenn man die experimentellen Werte als Einzelbedingungen auffasst und sie über eine Prozedur der Methode der kleinsten Quadrate mit den berechneten Momenten in Beziehung setzt. Dieses Vorgehen ist infolge der grossen Dimensionen der Zeeman-Matrizen äusserst aufwendig und rechenintensiv, so dass die Optimierung der Parameter nicht beliebig weit vorangetrieben werden kann.

2) Elektronen-Spin-Resonanz

Die Elektronen-Spin-Resonanz ist eine wichtige Ergänzung der Messung der magnetischen Suszeptibilität, da das Spektrum direkten Einblick in die Aufspaltung des Grundzustands unter dem Einfluss eines äusseren Magnetfeldes gestattet. Wie oben erwähnt, ist die Bahnentartung in Komplexen weitgehend aufgehoben, so dass das Verhalten des Grundzustands allein durch die Spinmultiplizität des Ions beschrieben werden kann. Abragam und Pryce (1951) entwickelten für die Behandlung der Elektronen-Spin-Resonanz einen experimentellen Hamiltonoperator, den sogenannten Spin-Hamiltonian $\mathcal{H}_S$.

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \cdot \underline{H} \cdot (\underline{g}) \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot (\underline{D}) \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot (\underline{A}) \cdot \underline{I} + \underline{I} \cdot (\underline{P}) \cdot \underline{I} - g \mu_N \underline{H} \cdot \underline{I} \quad (70)$$

Die Glieder $(\underline{g})$, $(\underline{D})$, $(\underline{A})$ und $(\underline{P})$ sind gewöhnlich reelle symmetrische Tensoren und beinhalten den spektrochemischen Aufspaltungsfaktor g , die Feinstrukturparameter D und E , die Hyperfeinstrukturparameter A^n und die Konstanten der Quadrupolwechselwirkung P . Die Vektoren $\underline{S}$ und $\underline{I}$ beschreiben das Elektronenspin- bzw. Kernspindrehmoment. $\underline{H}$ ist der Vektor des angelegten magnetischen Feldes.

Eine Analyse der Hyperfeinstrukturparameter für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme liegt nicht vor, so dass es genügt, die Feinstrukturform des Spinhamiltonians (70) zu betrachten

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \cdot \underline{H} \cdot (\underline{g}) \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot (\underline{D}) \cdot \underline{S} \quad (71)$$

Der Operator $\underline{S}$ entspricht einem 'effektiven Spin' des Grundzustands und ist nicht notwendigerweise gleich dem tatsächlichen Wert des Elektronenspindrehmoments. Entsteht das Drehmoment nur dem Spinbeitrag, so ist der g -Tensor isotrop, $g=2.0023$. Die Beteiligung eines Bahndrehimpulses am effektiven Spin erzeugt eine Anisotropie des g -Tensors und damit eine Abweichung vom isotropen Wert $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz} \neq 2.0023$. Für axiale Symmetrie gilt $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$ und $g_{zz}=g_{\parallel}$.

Der zweite Term in (71) tritt bei Systemen mit $S \geq 1$ auf. Er hat die Form

$$\begin{aligned} \underline{S} \cdot (\underline{D}) \cdot \underline{S} &= D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2 = \\ &= D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \end{aligned} \quad (72)$$

Die Achsen x, y, z lassen sich stets so transformieren, dass die Spur

des D-Tensors Null wird,

$$D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0$$

Aus Gründen der Konvention wählt man (Blumberg 1967)

$$D_{zz} \geq D_{yy} \geq D_{xx} \quad (73)$$

und definiert

$$D = 3/2 D_{zz} = - \frac{3(D_{xx} + D_{yy})}{2}$$

$$E = (D_{xx} - D_{yy})/2$$

Unter Berücksichtigung der Konvention (73) gilt $1/3 \geq E/D \geq 0$. In axialer Symmetrie ist $D_{xx} = D_{yy}$ und damit $E=0$. Damit ist der Feinstrukturparameter D aus der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie direkt vergleichbar mit der aus der vollständigen Ligandenfeldberechnung bestimmten Nullfeldaufspaltung des Grundterms in tetragonaler Symmetrie.

Für ein $S=1$ System heissen die Spin-Hamilton-Matrizen für H parallel und senkrecht zur z -Achse

M_S	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	M_S	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$
$\langle 1 $	$g_H \beta H_H + D/3$	0	E	$\langle 1 $	D/3	$g_L \beta H_L / \sqrt{2}$	E
$\langle 0 $	0	$-2D/3$	0	$\langle 0 $	$g_L \beta H_L / \sqrt{2}$	$-2D/3$	$g_L \beta H_L / \sqrt{2}$
$\langle -1 $	E	0	$-g_H \beta H_H + D/3$	$\langle -1 $	E	$g_L \beta H_L / \sqrt{2}$	D/3

(74)

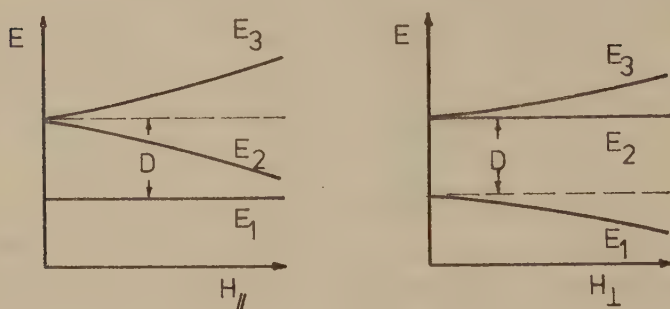
Die Energieeigenwerte dieser Matrizen heissen für H_H

$$\begin{aligned} E_1 &= -2D/3 \\ E_2 &= D/3 - \sqrt{(g_H^2 \beta^2 H_H^2 + E^2)} \\ E_3 &= D/3 + \sqrt{(g_H^2 \beta^2 H_H^2 + E^2)} \end{aligned} \quad (75)$$

bzw. für H_L

$$\begin{aligned} E_{1,3} &= (3E-D)/6 \pm \left[\left(\frac{E+D}{2} \right)^2 + g_L^2 \beta^2 H_L^2 \right]^{1/2} \\ E_2 &= D/3 - E \end{aligned} \quad (76)$$

Der Energieverlauf ist im folgenden für die zwei Richtungen des angelegten Magnetfeldes schematisch dargestellt.



In der vollständigen Rechnung ergeben sich diese Energien direkt aus der Diagonalisierung der Zeeman-Matrizen unter Variation der angelegten Magnetfeldstärke. Die g -Werte für axiale Systeme ($E=0$) lassen sich daraus unmittelbar berechnen. Numeriert man die Zeeman-Niveaus fortlaufend mit steigender Energie, wie oben dargestellt, so gilt, vorausgesetzt, dass sich keine Niveaus schneiden

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= (E_3 - E_1 - D) / \beta H_{\parallel} \\ g_{\perp} &= [(E_3 - E_1)^2 - D^2]^{1/2} / 2\beta H_{\perp} \end{aligned} \quad (77)$$

In der vollständigen Rechnung ist dabei $D = (E_3 - E_1)_{H=0}$.

In Systemen mit ungeraden Elektronenzahlen ergeben sich die g -Faktoren direkt aus der Aufspaltung der Kramers'schen Dubletts.

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \Delta E / 2\beta H_{\parallel} \\ g_{\perp} &= \Delta E / 2\beta H_{\perp} \end{aligned} \quad (78)$$

Für die Diagonalisierung der g -Matrix in niedrigeren Symmetrien sei auf Soliverez und Belorizky (1973) verwiesen.

3) Die Mössbauer-Spektroskopie

Von den in dieser Arbeit untersuchten Metallionen steht für Eisen neben den gechilderten experimentellen Untersuchungsmethoden zusätzlich der Mössbauer-Effekt zur Verfügung, d.h. die rückstossfreie Kernresonanzabsorption von γ -Quanten. Ein aus dem ^{57}Co durch K-Einfang entstandener angeregter Zustand des ^{57}Fe emittiert beim Übergang in den Kerngrundzustand ein γ -Quant (14,4 keV), das ein nicht angeregter ^{57}Fe -Kern absorbieren kann, solange keine Energie durch Rückstoss-effekte verloren geht. Die Breite der beobachteten Absorptionslinien liegt sehr nahe der natürlichen Linienbreite, so dass es möglich ist, mit Hilfe des Doppler-Effekts kleinste Energieänderungen zu messen. Hyperfeinwechselwirkungen zwischen Elektronen und Kern, die mit anderen Methoden nicht direkt beobachtet werden können, lassen sich somit in der Mössbauer-Spektroskopie untersuchen.

Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung wird verursacht durch die im Absorber und Emitter unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der Ladungsverteilung des Kerns und denjenigen Elektronen, die im Kernbereich eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Die Isomerieverschiebung äussert sich im Spektrum in einer Verschiebung der Banden bezüglich eines als Nullpunkt definierten Standards. Ist $|\psi^2(0)|$ die elektronische Ladungsverteilung am Kern und $\langle R^2 \rangle_n$ das mittlere Quadrat des Kernradius, dann beträgt die Änderung δE der Zustände des Kerns hinsichtlich $|\psi^2(0)|$

$$\delta E = 2\pi/3 Z e^2 \langle R^2 \rangle_n |\psi^2(0)|$$

Experimentell misst man den Übergang vom Kerngrundzustand zum angeregten Kernzustand

$$\delta E_{\text{angeregt}} - \delta E_{\text{Grundz.}} = 2\pi/3 Z e^2 |\psi^2(0)| [\langle R^2 \rangle_{\text{an.}} - \langle R^2 \rangle_{\text{Gr.}}]$$

Ist die Elektronendichte zwischen Absorber und Emitter verschieden, so ergibt sich eine Isomerieverschiebung I.S.

$$\text{I.S.} = 2\pi/3 Z e^2 [\langle R^2 \rangle_{\text{an.}} - \langle R^2 \rangle_{\text{Gr.}}] [|\psi^2(0)|_{\text{Absorber}} - |\psi^2(0)|_{\text{Em.}}]$$

Damit gestattet die Isomerieverschiebung die Bestimmung des Kernradius

und der Gesamtelektronendichte am Kern. Dies ist die Dichte der Elektronen mit Bahndrehimpulsmoment Null, d.h. der s-Elektronen. Die s-Elektronen gehen in die Ligandenfeldberechnungen nicht ein, ebenso wenig wie die Bestimmung der Radialanteile und Dichteverteilungen. Die Isomerieverschiebung kann nur qualitativ über den indirekten Einfluss der d-Elektronen auf die s-Elektronendichte diskutiert werden. Durch die unterschiedliche Radialverteilung halten sich die nd-Elektronen näher am Kern auf als die ns-Elektronen. Nach den Molekülorbitalvorstellungen liefern die d-Elektronen durch die Bindung mit den Liganden folgende Beiträge zur Isomerieverschiebung,

i) durch Überlappung leerer d-Orbitale mit vollen Ligandenorbitalen erhöht sich die Zahl der Elektronen am Metall. Damit verringert sich die s-Elektronendichte und die Isomerieverschiebung nimmt zu,

ii) durch Rückbindung von d-Orbitalen mit leeren Ligandenorbitalen erniedrigt sich die d-Elektronendichte, die s-Elektronendichte steigt und die Isomerieverschiebung nimmt ab.

Quadrupolaufspaltung

Der Kerngrundzustand des ^{57}Fe hat ein Spindrehmoment von $I=1/2$, während der angeregte Zustand einen Kernspindrehimpuls von $I=3/2$ besitzt. Die Wechselwirkung des Kerndrehmoments $I=3/2$ mit der umgebenden Elektronenhülle führt zu einer Aufspaltung des Kernniveaus, wenn das elektrische Feld am Kernort nicht homogen ist, d.h. wenn der elektrische Feldgradient (EFG) ungleich Null ist. Im Absorptionsspektrum spaltet der Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand in zwei Linien auf, deren Abstand voneinander mit ΔE_Q bezeichnet wird. Nach Sternheimer (1963) hat das Auftreten eines EFG's zwei Ursachen,

i) die Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen, wie die d-Elektronen, sind asymmetrisch verteilt (Valenzbeitrag),

ii) die umgebenden Liganden erzeugen ein nicht kubisches Kristallfeld. Dieser Gitterbeitrag ist im allgemeinen klein gegenüber dem Valenzbeitrag.

Im Hauptachsensystem des EFG heisst der Hamiltonoperator $\mathcal{H}_Q$ für die Quadrupolaufspaltung

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q \langle r^{-2} \rangle}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} (3I_z^2 - I(I+1)) + (V_{xx} - V_{yy}) (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (79)$$

wobei e die positive Elementarladung, Q das Kernquadrupolmoment,

I der Kernspin und V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} die Komponenten des EFG's sind. Betrachtet man nur den Beitrag der d-Elektronen zum EFG, dann folgt

$$V_{zz} = \sum_i Y_0^{(2)}(\theta_i, \varphi_i)$$

$$(V_{xx} - V_{yy}) = \sum_i [Y_2^{(2)}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{-2}^{(2)}(\theta_i, \varphi_i)] \quad (80)$$

Unter der Voraussetzung axialer Symmetrie, $V_{xx} = V_{yy}$ heisst der Hamiltonoperator (79)

$$\mathcal{H}_Q = \mathcal{H}_{Q_{val}} = \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{4I(2I-1)} [(3I_z^2 - I(I+1)) \sum_i Y_0^{(2)}(\theta_i, \varphi_i)] \quad (81)$$

Da die Lebensdauer des angeregten Kernzustands grösser ist als die Quadrupolrelaxationszeit, beobachtet man eine mittlere Quadrupolwechselwirkung. Nimmt man eine Boltzmann-Verteilung über alle elektronischen Zustände an, so gilt für die mittlere Energie des Kernniveaus $|IM_I\rangle$

$$\langle E_Q(IM_I) \rangle = \frac{\sum_i \langle E_Q \rangle_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)} \quad (82)$$

wobei $\langle E_Q \rangle_i$ die Quadrupolwechselwirkung des Kernniveaus $|IM_I\rangle$ mit den i Elektronen der Energie E_i ist. Da die Wechselwirkungsenergie in der Grössenordnung von 10^{-4} cm^{-1} liegt, lässt sich die Störungsrechnung anwenden,

$$\langle E_Q(IM_I) \rangle = \frac{\sum_i \left\{ \langle \Gamma_i^0 M_I | \mathcal{H}_Q | \Gamma_i^0 M_I \rangle + \sum_j \frac{\langle \Gamma_i^0 M_I | \mathcal{H}_Q | \Gamma_j^0 M_I \rangle^2}{E_i^0 - E_j^0} \right\} e^{-E_i^0/kT}}{\sum_i \exp(-E_i^0/kT)} \quad (83)$$

Die Funktionen Γ_i^0 sind die ungestörten Funktionen des d^N -Problems, so wie sie sich nach Diagonalisierung der Matrizen der Elektronenwechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und des Ligandenfeldes ergeben. Setzt man (81) in (83) und schreibt

$$F = \frac{e^2 Q \langle r^{-3} \rangle}{4I(2I-1)} \cdot \sum_i \frac{1}{\exp(-E_i^0/kT)}$$

dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle E_Q(I M_I) \rangle = & F \sum_i \left\{ \langle \Gamma_i^0 | Y_o^{(2)} | \Gamma_i^0 \rangle (3M_I^2 - I(I+1)) + \right. \\ & \left. + \sum_j \frac{\langle \Gamma_j^0 | Y_o^{(2)} | \Gamma_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} [3M_I^2 - I(I+1)]^2 \right\} \exp(-E_i/kT) \end{aligned} \quad (84)$$

Die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = \langle E_Q(M_I=+3/2) \rangle - \langle E_Q(M_I=+1/2) \rangle$ heisst dann

$$\Delta E_Q = 1/2 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle \frac{\sum \langle \Gamma_i^0 | Y_o^{(2)} | \Gamma_i^0 \rangle \exp(-E_i^0/kT)}{\sum \exp(-E_i^0/kT)} \quad (85)$$

Das Störglied zweiter Ordnung in (84) hebt sich heraus, da $[3M_I^2 - I(I+1)]^2$ für $I=3/2$; $M_I=3/2$ und $M_I=1/2$ identisch ist. Da das Quadrupolmoment Q und das Radialintegral $\langle r^{-3} \rangle$ nicht exakt bekannt sind, fasst man beide Grössen zu einem Parameter zusammen und gibt das berechnete ΔE_Q in Einheiten von $2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle$ an. Der Faktor $1/7$ entstammt dem $Y_o^{(2)}$ Operator (siehe auch (49)). Für ^{57}Fe mit einem Quintett-Grundzustand kann ΔE_Q maximal 1 bzw. $-1/2 \cdot 2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle$ betragen. Die Unbestimmtheit des Parameters erlaubt keine quantitative Berechnung von ΔE_Q . Ein direkter Vergleich mit dem Experiment ist nur über die Temperaturabhängigkeit möglich. Das Vorzeichen von ΔE_Q kann allein aus Messungen der Quadrupolaufspaltung nicht entnommen werden. Dazu bedarf es weiterer Informationen aus Untersuchungen der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung.

Der hier berechnete Valenzbeitrag zum EFG ist nur der Beitrag der reinen Metallorbitale (Ionische Bindung). Ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort kann aber nicht nur durch eine unregelmässige Verteilung der Elektronen über die Metallorbitale entstehen, sondern auch dadurch, dass die einzelnen Elektronen unterschiedlich stark an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt sind (Kovalente Bindung). Für den Valenzbeitrag q_{Val} zum EFG schreibt man deshalb gewöhnlich

$$q_{\text{Val}} = q_{\text{CF}} + q_{\text{MO}} \quad (86)$$

q_{CF} ist der EFG-Beitrag ohne Metall-Ligand-Wechselwirkung, q_{MO} ist derjenige mit Ligand-Metall-Wechselwirkung. Für den Chemiker ist besonders

die Grösse q_{MO} interessant, da sich darin die σ -, π -Donor, -Akzeptor Eigenschaften der Liganden widerspiegeln. Dieser Beitrag q_{MO} ergibt sich in der Ligandenfeldtheorie allerdings aus der Differenz vom berechneten Wert der Quadrupolaufspaltung q_{CF} zum gemessenen Wert q_{Val} . Damit kann eine Diskussion der chemischen Eigenschaften der Liganden erst dann sinnvoll sein, wenn es Kriterien gibt, die zeigen, dass das entwickelte Ligandenfeldmodell der physikalischen Realität des Systems entspricht.

III B) Übersicht über die bisher bekannten Komplexe mit intermediärem Spin

Gewöhnlich lassen sich die Übergangsmetallkomplexe aufgrund ihres magnetischen Verhaltens in high-spin- und low-spin-Komplexe einteilen. Dies gilt streng genommen allerdings nur für oktaedrisch koordinierte Verbindungen. Griffith (1956) hat gezeigt, dass in dieser Symmetrie ein Zustand mit mittlerem Spin nicht Grundzustand werden kann. Im Rahmen der vorausgegangenen Diplomarbeit (Schnakig 1972) wurden die Bedingungen untersucht, unter denen axiale Verzerrungen tetragonaler und trigonaler Natur solche Grundzustände erzeugen können. Die Ergebnisse sind in Diagrammen zusammengefasst, in denen die Existenz der Grundzustände in Abhängigkeit der Ligandenfeldparameter Dq und Dt ($D\tau$) dargestellt ist. In Abb. 1 bis 6 sind die Grundzustände für verschiedene Verhältnisse von Ds/Dt ($D\delta/D\tau$) nebeneinandergestellt. Abb. 7 zeigt den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Aus den Diagrammen ist zu ersehen, dass bei kleiner Verzerrung, gemessen am Parameter Dt ($D\tau$) über den gesamten Dq -Bereich nur high-spin- und low-spin-Grundzustände möglich sind. Bei starken Verzerrungen schiebt sich zwischen diese beiden Grundzustände sowohl für positives als auch für negatives Dt ($D\tau$) der Bereich des Grundzustands mittleren Spins. Die schraffierten Gebiete in Abb. 7 geben die Bereiche an, in denen die Grundzustände verschiedener Multiplizitäten infolge der Spin-Bahn-Kopplung miteinander gemischt sind. Demnach sollte neben dem high-spin- und low-spin-Verhalten, je nach Verzerrung und je nach Ligandenfeldstärke, ein reiner Grundzustand mittleren Spins, aber auch Übergänge von high-spin zu intermediate-spin sowie intermediate-spin zu low-spin möglich sein, ganz analog dem beobachteten Spingleichgewicht high-spin = low-spin. In diese Vielfalt der möglichen elektronischen Systeme ist nun das experimentelle Material einzuordnen. In Tabelle 1 sind die experimentellen Daten des Magnetismus und des Mössbauereffekts für die verschiedenen Spin-Systeme der Konfiguration d^5 und d^6 zusammengestellt.

Bei der Interpretation magnetischer Daten im Hinblick auf intermediate-spin Systeme ist zu beachten, dass ein mittleres magnetisches Moment auf mehrere Arten zustandekommen kann, ohne dass dabei ein mittlerer Spin beteiligt ist, z.B.

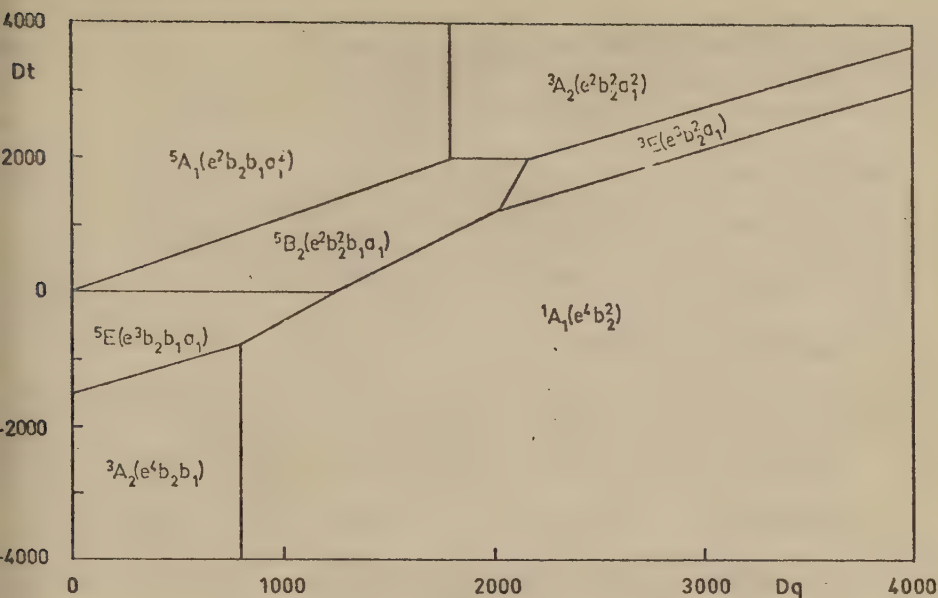


Abb. 1a

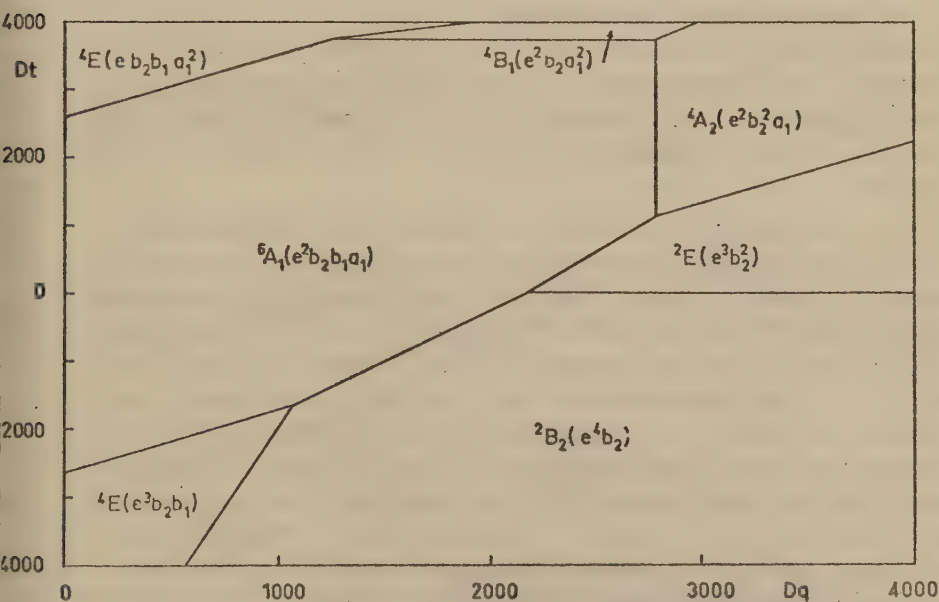


Abb. 1b

Abb. 1 Die elektronischen Grundzustände im tetragonalen Feld in

Abhängigkeit der Ligandenfeldparameter Dq , Dt und $Ds = \kappa Dt$, $\kappa = 1$

a) für die Konfiguration d^6 : $B = 730 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4B$, $\zeta = 0$

b) für die Konfiguration d^5 : $B = 825 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4B$, $\zeta = 0$

Tabelle 1

	high-spin	interm.-spin	low-spin
Konfiguration d ⁵			
$\mu_{\text{eff}}(\text{BM})$	5.5 - 6.3	3.6 - 4.7	1.5 - 2.5
I.S.(mm/sec)	0.5 - 1.0	0 - 0.5	0 - 0.5
ΔE_Q (mm/sec)	0 - 1.5	2.5 - 3.5	0.5 - 2.0
Konfiguration d ⁶			
$\mu_{\text{eff}}(\text{BM})$	4.9 - 5.5	2.5 - 3.9	0 - 1.0
I.S.(mm/sec)	1.5 - 3.0	0.5 - 0.8	0 - 0.5
ΔE_Q (mm/sec)	2.5 - 4.7	(0) - 3.0	0 - 1.0

i) Antiferromagnetische Kopplung

Im festen Zustand hat z.B. $\text{Mn}(\text{cp})_2^{+})$ mit $\mu_{\text{eff}}=4.3 \text{ BM}$ (300 °K) ein scheinbares magnetisches Moment von drei ungepaarten Elektronen. In Lösung zeigt $\text{Mn}(\text{cp})_2$ jedoch einen nicht durch die antiferromagnetische Kopplung verfälschtes high-spin Moment von 5.9 BM (Reynolds und Wilkin-son 1959)

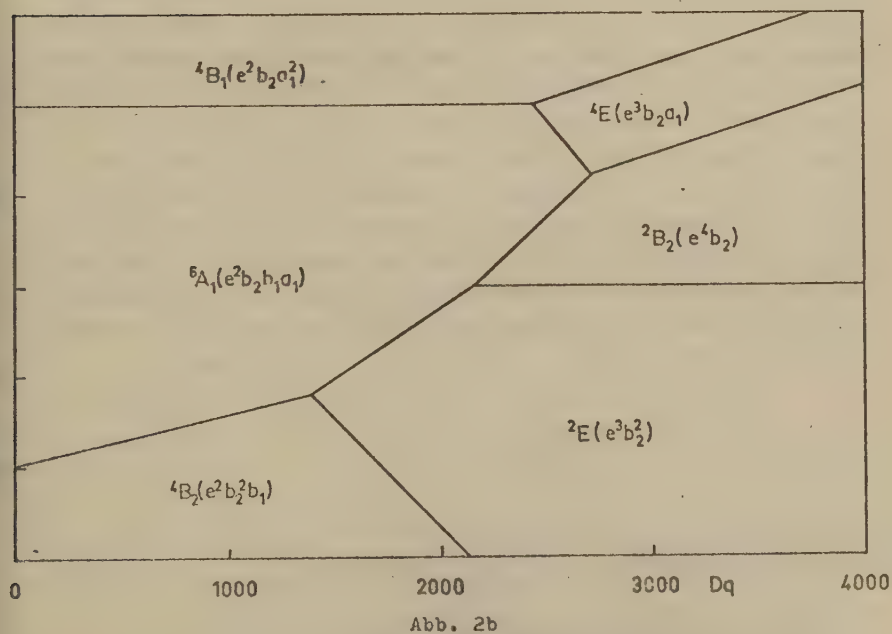
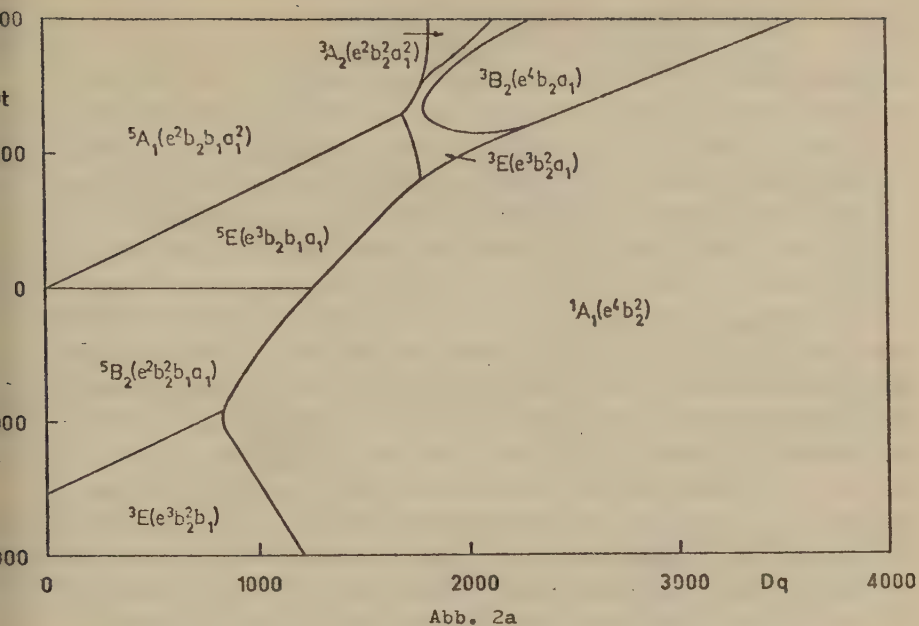
ii) Stöchiometrische Anteile von high-spin und low-spin Ionen

Die Komplexe $\text{Co}(\text{CN})_3$ und $\text{KMn}(\text{CN})_3$ haben bei RT ein magnetisches Moment das mit 2.75 BM (Ray und Sen 1935) bzw. 4.22 (Goldenberg) nahe am Wert für $S=1$ (2.83 BM) bzw. $S=3/2$ (3.87 BM) liegt. Beide Verbindungen sind aber als Doppelsalze aufzufassen: $\text{Co}^{\text{h.s.}}[\text{Co}^{\text{l.s.}}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{h.s.}}[\text{Mn}^{\text{l.s.}}(\text{CN})_6]$. Ein komplizierterer Fall liegt bei den von König et al. (1972 c) untersuchten $[\text{Fe}_3(\text{bipy})_7(\text{NCS})_6]$ - bzw. $[\text{Fe}_3(\text{bipy})_7(\text{NCS})_6]$ -Komplexen vor. Das magnetische Moment, 3.23 BM bzw. 3.24 BM bei 294 °K entspricht dem zweier ungepaarter Elektronen. Mössbauer- und Struktur-untersuchungen liefern aber $[\text{Fe}^{\text{l.s.}}(\text{bipy})_2\text{X}_2]_2[\text{Fe}^{\text{h.s.}}(\text{bipy})_2\text{X}_2]\text{bipy}$, wobei das high-spin - low-spin Verhalten der Fe(II)-Ionen durch die cis-trans Isomerie der Liganden $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ bewirkt wird.

iii) Thermisch induziertes high-spin $\rightleftharpoons$ low-spin Gleichgewicht

Ist die Ligandenfeldstärke in der Grösse vergleichbar mit der Spin-

+) Abkürzungen siehe Tabelle 2



Tetragonale Symmetrie, $\kappa=3$
(Text wie in Abb. 1)

paarungsenergie, so liegen die Energieniveaus der high-spin und low-spin Terme so nahe beieinander, dass sie thermisch besetzbar sind. Unter dem Einfluss der thermischen Energie kann eine Boltzmannverteilung über die Zustände stattfinden, so dass abhängig von der Temperatur gleichzeitig verschiedene Spin-Multiplizitäten am Grundzustand beteiligt sind. Wird durch die Temperaturänderung ein Phasenübergang im Kristallgitter verursacht, so ändert sich die Reihenfolge der Energieniveaus, wobei eine Überschneidung der tiefstliegenden Terme verschiedener Spin-Multiplizitäten stattfinden kann (Crossover). Bei Erniedrigung der Temperatur erfolgt dabei nach den Gesetzen der Thermodynamik der Übergang stets vom high-spin zum low-spin Grundzustand. Je nach den Gegebenheiten des Gitters ändern sich dann die physikalischen Eigenschaften, insbesondere das magnetische Moment, mehr oder weniger sprunghaft. Da hier zwei Grundzustände über die Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehen, spricht man auch von einem Spingleichgewicht. Ein solches ${}^6A_1 \rightleftharpoons {}^2T_2$ Spingleichgewicht zeigt das Fe(III) in $\text{Fe}(\text{dte})_3$ (Golding und Whitfield 1966; Richards et al. 1968). ${}^5T_1 \rightleftharpoons {}^1A_1$ Gleichgewichte sind für das Fe(II) in den Komplexen $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2\text{X}_2]$ und $[\text{Fe}(\text{papth})_2\text{X}_2]$ (König 1972; König und Ritter 1974) bekannt, sowie für $[\text{Fe}(\text{pym})_3]\text{X}$, $\text{X}=\text{SO}_4$, Cl_2 usw. (Goodgame und Machado 1969) und für Co(III) im Perovskit HoCoO_3 (Bhide et al. 1973). Bleibt ein permanenter high-spin Anteil erhalten, so kann das magnetische Moment nach dem Crossover erheblich höhere Werte annehmen, als dies bei einem reinen low-spin Verhalten möglich wäre. Z.B. sinkt das magnetische Moment von $[\text{Fe}(\text{ppi})_2(\text{NCS})_2]$ von 4.5 BM bei RT auf 3.3 BM bei 80°K und bleibt dann konstant (Barth et al. 1972). Das magnetische Moment, das formal dem zweier ungepaarter Elektronen entspricht, resultiert wie Mössbaueruntersuchungen zeigen aus einem Restparamagnetismus eines permanenten Anteils von etwa 50% high-spin Fe(II) (König et al. 1974).

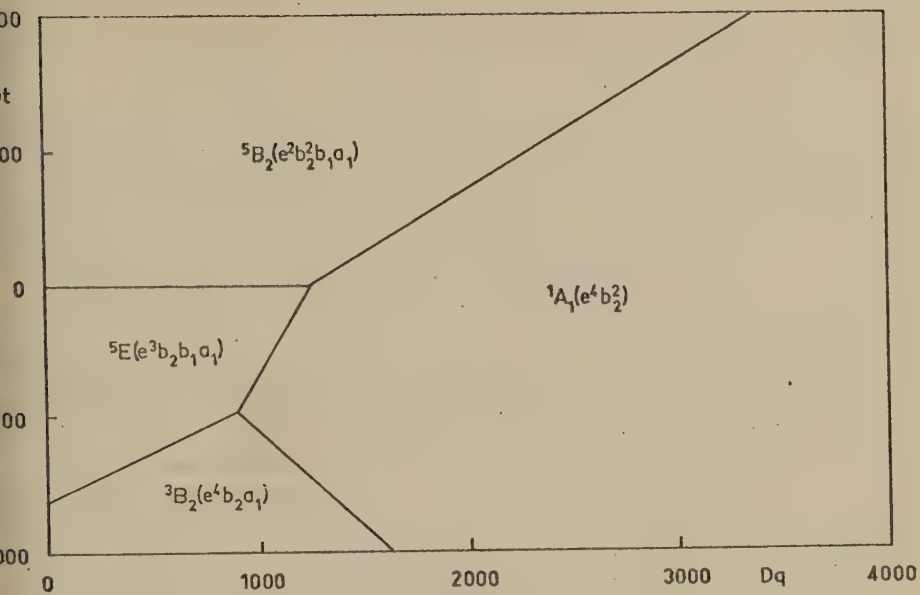


Abb. 3a

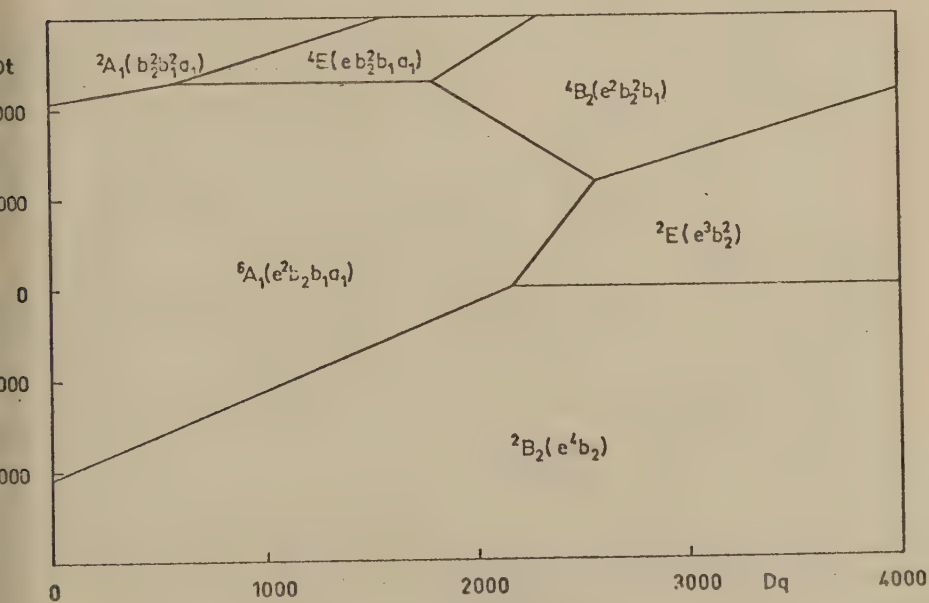


Abb. 3b

Tetragonale Symmetrie, $K=-3$

III B,1) Intermediäre Spin-Systeme in Spin-Gleichgewichten

Thermisch induzierte Spin-Gleichgewichte in Verbindung mit Grundzuständen mittleren Spins sind in den Konfigurationen d^5 und d^6 bekannt. Maltempo (1974) beobachtet im d^5 -System beim Ferricytochrom c und anderen Hämproteinen einen ${}^6A_1 \rightleftharpoons {}^4A_2$ Übergang, wobei die Terme etwa 200 - 600 cm^{-1} auseinander liegen. Je nach Enzymsystem kann ein 4A_2 oder 6A_1 -Term Grundzustand sein. In der Konfiguration d^6 sind nur Singlett-Triplett Übergänge gesichert, dagegen keine Triplett-Quintett Übergänge. Man kennt dabei sowohl Beispiele für eine reine Boltzmann-Verteilung als auch für ein typisches Crossover-Verhalten. Reine Boltzmann-Verteilung der Elektronen über die Singlett-, Triplett-niveaus liegt in den quadratisch pyramidalen Komplexen $[\text{Co}(\text{aben})\text{X}]$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ von Higson und McKenzie (1972) vor, auf die in Abschnitt III C,2 ausführlich eingegangen wird, sowie bei einem Vertreter des quadratisch planaren $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{S}_4]$ Systems (Ollis et al. 1971). Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität wird geschlossen, dass die Verbindung $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{Co}(\text{tdt})_2]$ einen Singlett-Grundzustand besitzt, über dem bei etwa 8.5 cm^{-1} ein Triplett-Term liegt. Ein typisches Crossover-Verhalten zeigt der Komplex $[\text{Fe}(\text{pcd})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (König et al. 1973 c) des dreizähligen Liganden 1, 10-phenanthrolin-2-carbothioamid. Das magnetische Moment fällt von 1.77 BM (313 °K) auf 1.31 BM (86 °K), während gleichzeitig der Triplett-anteil von 77% auf 53% abnimmt, wie Mössbaueruntersuchungen ergeben.

Bacci et al. (1973) beschreiben fünffach koordinierte Metall(II)-komplexe des vierzähligen Liganden Hexaphenyl-1,4,7,10,tetraphosphadekan (P_4) und eines Halogenid-Ions. Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, dass das Metall trigonal bipyramidal koordiniert ist (Bacci und Ghilardi 1974). Das niedrige magnetische Moment für $[\text{Fe}(\text{P}_4)\text{X}]\text{BPh}_4$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ mit 1.35, 1.67 und 1.60 lässt auf ein Spin-Gleichgewicht mit einem 1A_1 -Term schließen. Mössbauer-Untersuchungen (König et al. 1975 b) zeigen eine einzige Quadrupolaufspaltung, deren Lage jedoch temperaturabhängig ist. Die Ergebnisse sind mit einem dynamischen Singlett-Triplett Übergang vereinbar, wenn dessen Relaxationszeit als gross angenommen wird ($> 10^9 \text{ sec}^{-1}$)

In der Reihe der fünffachkoordinierten $\text{M}(\text{pnp})\text{X}_2$ Komplexe, mit $\text{M}=\text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$, sowie $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ und SCN beobachten Kelly et al. (1971) in sämtlichen Konfigurationen, d^6 , d^7 und d^8 , Spin-Gleichgewichte. Die Komplexe sind trigonal bipyramidal gebaut. Anhand des

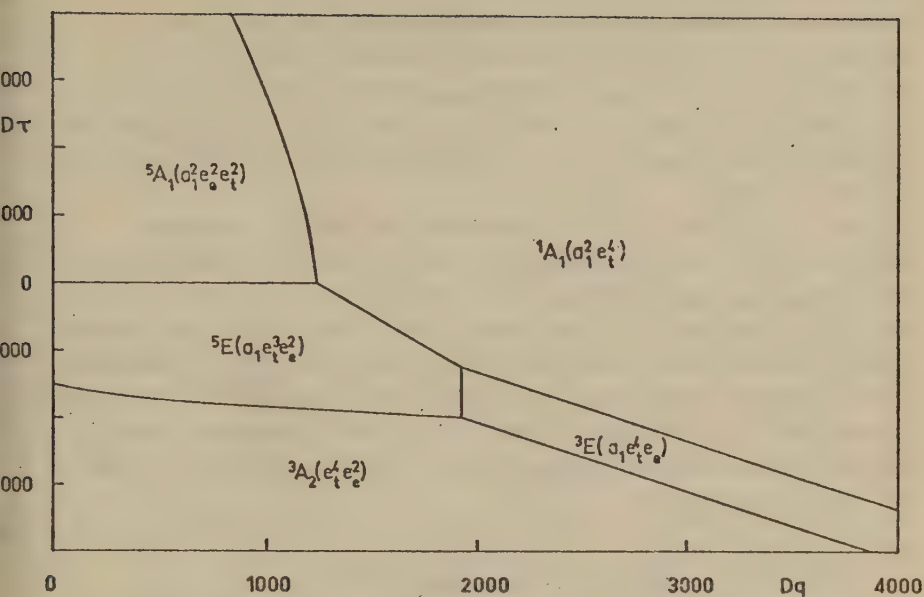


Abb. 4a

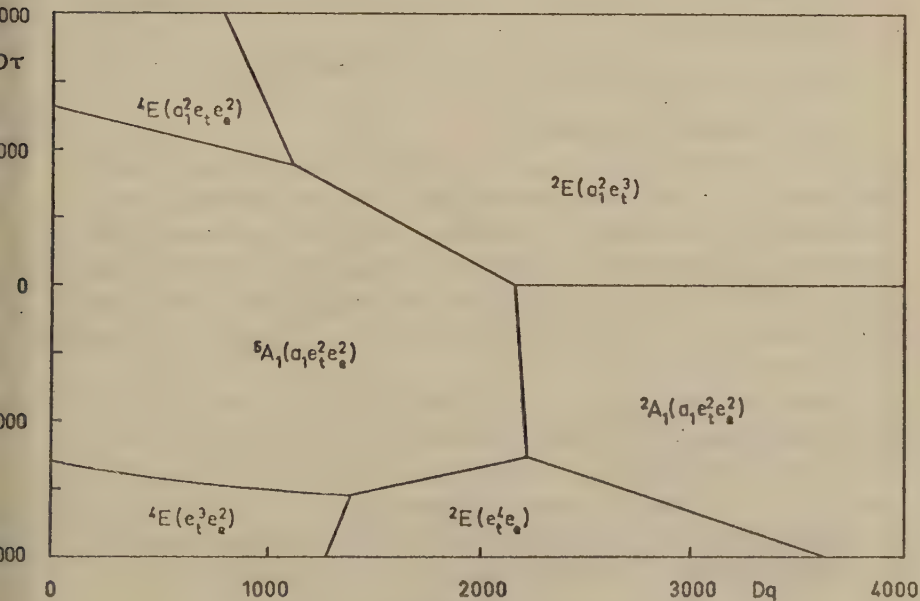


Abb. 4b

Trigonale Symmetrie, $\kappa=1$

magnetischen Moments wird für die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{pnp})\text{J}_2]$ und $[\text{Fe}(\text{pnp})\text{J}(\text{NCS})]$ ein Triplett-Quintett-Übergang vorgeschlagen. Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität von $[\text{Fe}(\text{pnp})\text{J}_2]$ zeigt dabei ein ausgeprägtes Minimum und Maximum, ähnlich den Singlett-Quintett-Spin-Gleichgewichten von König et al. (1972 a) und von Goodwin und Sylva (1968).

Pignolet et al. (1971, 1972) untersuchten die $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{S}_6]$ -Komplexe $[\text{Fe}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\text{mnt}]$ und $[\text{Fe}(\text{et}_2\text{dtc})\text{tdt}]$ und diskutieren ein Singlett-Triplett-Übergang, ebenso wie McCleverty et al. (1968) bei $[\text{Fe}(\text{mnt})_3]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)\text{mnt}_2]^{2-}$ (McCleverty et al. 1971). Alle diese Verbindungen enthalten formal aber $\text{Fe}(\text{IV})$ der Konfiguration d^4 , solange man keinen Elektronentransfer vom Ligand zum Metall hin annimmt. Damit entspricht das Singlett-Triplett-Gleichgewicht dem normalen highspin $\rightleftharpoons$ low-spin Übergang dieser Konfiguration, so dass die Systeme aus der Betrachtung ausscheiden.

III B,2) Systeme mit reinem intermediären Spin

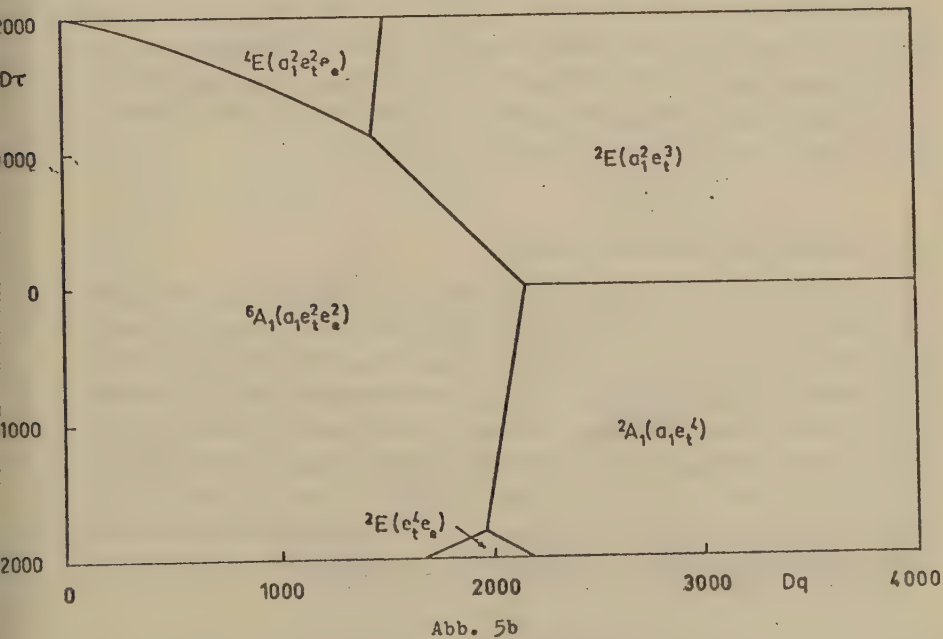
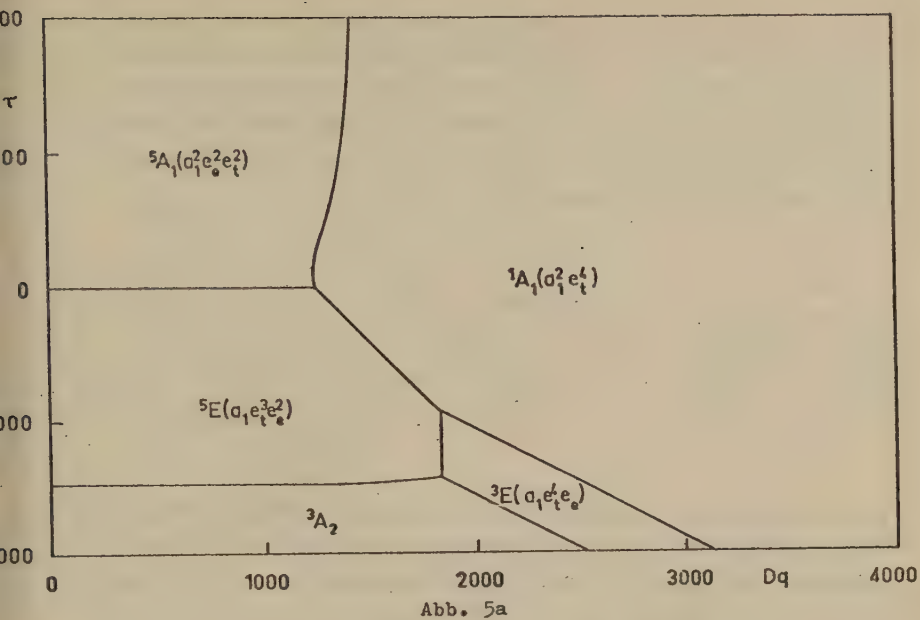
Im folgenden ist eine Übersicht über die bisher bekannten Systeme mit Grundzuständen mittleren Spins gegeben. Dabei werden betrachtet a) d^6 : $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, b) d^5 : $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, wobei je nach Koordinationszahl unterschieden wird.

III B,2a) Konfiguration d^6

i) $\text{Fe}(\text{II})$, vierfach koordiniert

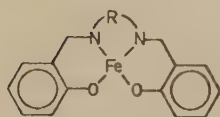
Der erste vierfach koordinierte Eisenkomplex mit einem Spin-Triplett Grundzustand, das Eisenphthalocyanin, ist die erste bekannte Spin-Triplett-Verbindung überhaupt. 1935 wurde von Klemm und Klemm (1935) ein bis dahin ungewöhnliches magnetisches Moment von 3.96 BM für $\text{Fe}(\text{II})$ gemessen. Seitdem ist das Fepc eine der am meisten untersuchten und am besten gesicherten Spin-Triplett-Verbindungen. Das Fepc ist in Abschnitt III C,3 ausführlich behandelt.

1950 beschreiben Dwyer et al. (1950) einen Eisen(II)-Komplex mit dem sechszähligen Liganden 3,6-Dithia-1,8,bis-salicylidenamin-oktan, (I), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$. Das magnetische Moment beträgt 3.32 BM bei RT. Abgeleitet von den Verhältnissen im quadratisch planaren Fepc mit einem magnetischen Moment in derselben Grössenordnung schliessen die Autoren trotz sechszähligen Ligandens auf eine planare Viererkoordination.

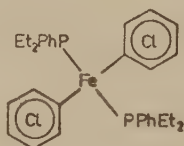


Trigonale Symmetrie, $\kappa=3$

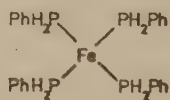
An den analogen Verbindungen N,N'-Bis-(Salicyliden)-o-Phenyldiamino-Eisen(II) und N,N'-Bis-(Salicyliden)äthylendiamino-Eisen(II), (I), R = o-Phenyl bzw. Äthyl, wurden von Foddar und Dey (1964) ein magnetisches Moment von 3.99 bzw. 3.97 bei RT gemessen. Weitere Einzelheiten wurden dabei nicht angegeben.



I



II

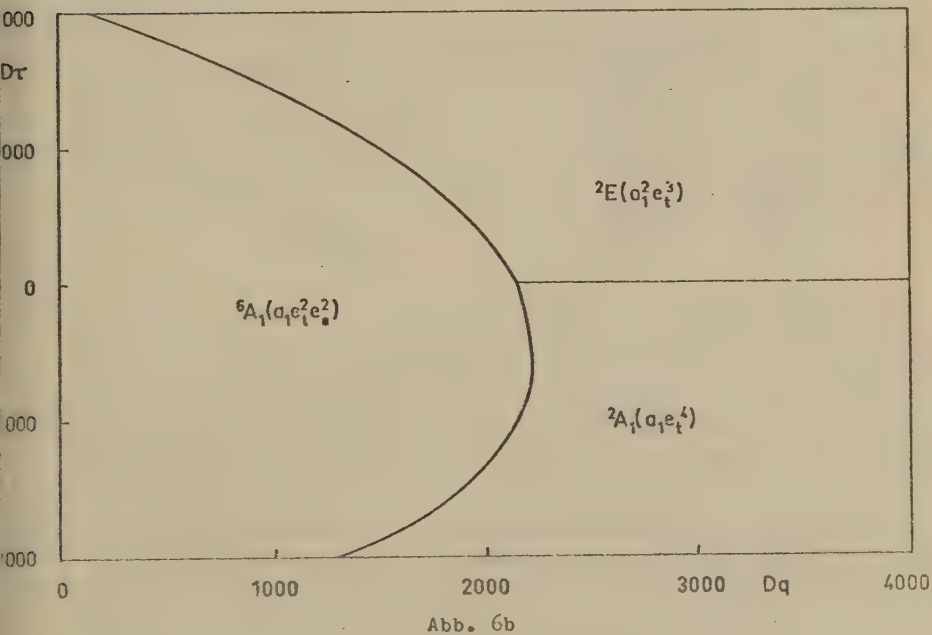
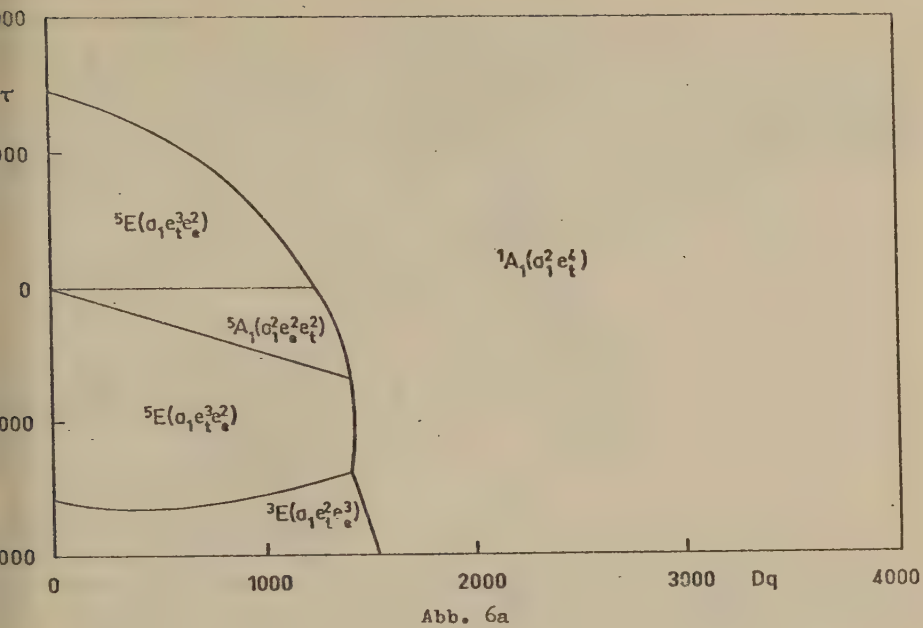


III

Chatt und Shaw (1961) untersuchen die Organo-Metall-Verbindungen Bis-(Pentachlorophenyl)-bis-(diäthylphenylphosphin)eisen(II). Anhand des magnetischen Moments von 3.6 bei RT schreiben sie aus denselben Überlegungen wie Dwyer et al. (1950) dem Komplex eine planare Struktur (II) zu. Die Liganden sollen dabei trans-ständig sein. Der reine Phosphinato-Komplex $[(C_6H_5PH_2)_4Fe]Br_2$ (III) zeigt ein mittleres magnetisches Moment von 3.35, 3.40 und 3.48 bei 90, 195 und 295 °K (Issleib und Wilde 1961). Auch hier wird in Anlehnung an die Verhältnisse beim Fe₂C der Triplettgrundzustand mit einer planaren Ligandenanordnung in Beziehung gebracht, ohne dass weitere experimentelle Angaben zur Verfügung stehen.

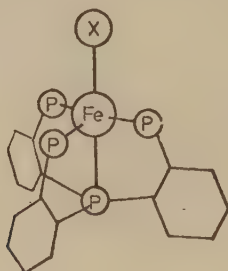
ii) Fe(II), fünffach koordiniert

Fünffach koordinierte Eisen(II)-Spin-Triplettverbindungen werden von einer Reihe von Phosphinliganden gebildet. Den ersten Komplex dieser Art, $[Fe(C_6H_{11}PH_2)_3Br_2]$ untersuchten Issleib und Roloff (1963). Mit dem zur Verfügung stehenden experimentellen Material konnte zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide nicht unterschieden werden. Das magnetische Moment beträgt 3.48 BM bei RT. Besser untersucht sind die Komplexe des vierzähligen Liganden Tris-(-o-Diphenyl-phosphinophenyl-phosphin) (QP), $[FeCl QP]Cl$, $[FeCl QP]BPh_4$, $[FeBr QP]Br$, $[FeBr QP]BPh_4$, $[FeJ QP]J$ und $[FeJ QP]BPh_4$, (IV), mit



Trigonale Symmetrie, $\kappa = -3$

$\mu_{\text{eff}} = 3.2, 3.0, 3.1, 3.0, 3.2$ und 3.1 BM bei RT (Halfpenny et al. 1967). Aus Untersuchungen der Leitfähigkeit und dem Reaktionsvermögen gegenüber Methyljodid wird eine Fünffach-Koordination angenommen.



(IV)

Eine Röntgenstrukturanalyse an einer verwandten Verbindung zeigt eine trigonal bipyramidale Struktur. Für $[\text{FeBrQP}]\text{BPh}_4$ ist das magnetische Moment zwischen 140 und 340 $^\circ\text{K}$ gemessen. Die Suszeptibilität gehorcht dem Curie-Weiss Gesetz, mit einer Weiss-Konstanten $\theta = 13$ $^\circ\text{K}$. Elektromenspektren sind zwischen 5000 und $50\,000$ cm^{-1} für Pulver und Dichlormethanolösung aufgenommen.

Neben dem tertiären Phosphin QP vermag auch der vierzählige primäre Phosphin-Ligand P_4 Tripletgrundzustände beim Eisen(II) zu stabilisieren. Hierauf wurde bereits bei den Singlett-Triplett Spin-Gleichgewichten eingegangen. Auch in diesen Komplexen ist Fe(II) von einer trigonalen Bipyramide umgeben.

iii) Fe(II), sechsfach koordiniert

Die sechsfach koordinierten Eisen(II)-Spin-Triplett-Verbindungen entstammen alle dem System $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_6]^m$. Gemischte Komplexe der Art $[\text{Fe}(5\text{-R-phen})_2(\text{CNS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden von Cunningham et al. (1972) untersucht. Für die Liganden phen, 5-Methyl-phen, 5-Phenyl-phen, 5- NO_2 -phen und 5-Cl-phen ist $\mu_{\text{eff}} = 2.97, 2.53, 3.40, 2.46$ und 2.87 BM bei RT und ΔE_Q bei 77 $^\circ\text{K}$ in der Größenordnung von 0.2 mm/sec. Die Temperaturabhängigkeit wird bis 90 $^\circ\text{K}$ verfolgt. Es ist interessant anzumerken, dass dieselben Verbindungen mit einem Wassermolekül pro Komplex-

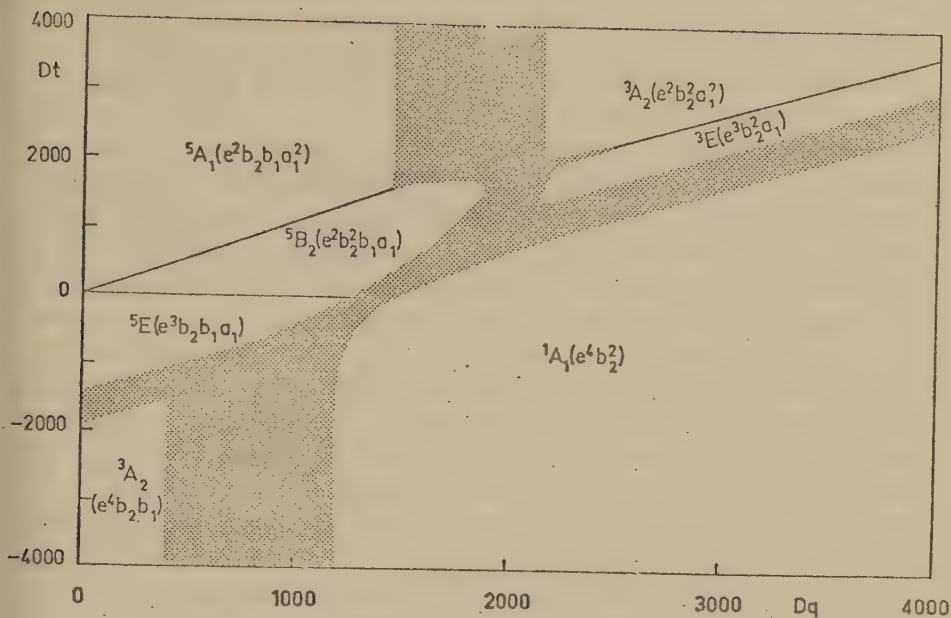


Abb. 7a

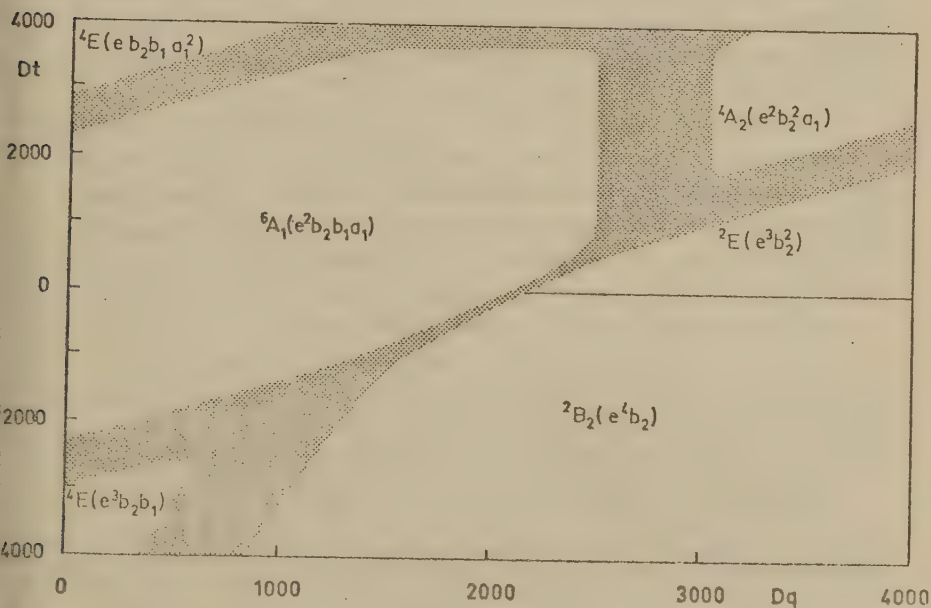


Abb. 7b

Tetragonale Symmetrie, $\kappa = 1$

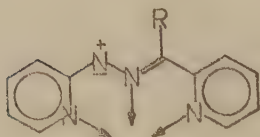
$\zeta = 400 \text{ cm}^{-1}$

einheit weniger ein völlig anderes magnetisches Verhalten zeigen. Verbindungen der Art $[\text{Fe}(\text{5-R-phen})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ weisen ein typisches Singlett $\approx$ Quintett Spin-Gleichgewicht auf.

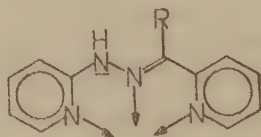
Ein weiteres Beispiel für gemischte $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_6]$ -Komplexe sind die von König et al. (1973 b) untersuchten Fe(II)-Diimin-Komplexe. Magnetische Suszeptibilitäten bis 1.0 °K und ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren zwischen 298 und 4.2 °K sind für $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{ox}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{mal}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{F}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bekannt. Zwischen 300 und ca. 15 °K ist das effektive magnetische Moment nahezu temperaturunabhängig, $\mu_{\text{eff}} = 3.76$, 3.78 und 5.20 BM bei 298 °K, bzw. $\mu_{\text{eff}} = 2.65$, 2.64 und 3.71 BM bei 1.0 °K. Die Quadrupolaufspaltung ist unabhängig von der Temperatur und ungewöhnlich klein für einen $S=1$ Zustand, $\Delta E_Q = 0.24$, 0.26 und 0.25 mm/sec, I.S. = +0.29, +0.30 und +0.30 mm/sec. Auf diese Verbindungen wird in Abschnitt III C,4 noch weiter eingegangen. Daneben gibt es eine analoge Reihe mit 2,2'-Bipyridyl anstelle von 1,10-Phenanthrolin als Diimin-Liganden (König und Madeja 1968).

In dem durch Kernumwandlung $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ hochangeregten $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachteten Enslin et al. (1970) eine Überlagerung dreier Quadrupoldubletts in einem temperaturabhängigen Mössbauerspektrum. Unterhalb 223 bis 4.2 °K tritt eine Bande auf, deren Quadrupolaufspaltung einem Triplettzustand zugeordnet werden kann. Alternativ kann diese Aufspaltung auch als Spektrum eines zweiten Spin-Quintett-Terms aufgefasst werden. (König et al. 1972 b)

Mit dem dreizähligen Liganden papy bzw. papyH und dessen Derivaten endet die Reihe der $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}_6]$ -Koordinationen mit einem Spin-Triplett-Grundzustand. Die magnetischen Momente liegen bei 1.5 BM bei RT und sind für einen reinen $S=1$ Zustand ungewöhnlich niedrig (Gelard und Lions 1963).



papy



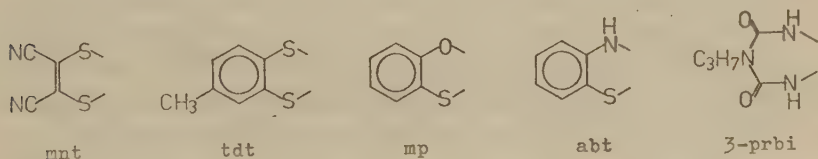
papyH

iv) Co(III), vierfach koordiniert

Die erste vierfach koordinierte Co(III)-Verbindung mit einem mittleren magnetischen Moment wird 1953 erwähnt, aber nicht weiter untersucht (Bandyopadhyay 1953). Der Benzamidin-Komplex $[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO})\text{NH}_2)]$ zeigt bei RT ein magnetisches Moment von 3.18 BM.

Issleib und Mitscherling (1960) synthetisieren den Phosphinoxido-jodo-Komplex $[\text{CoJ}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PO}\}_2]\text{J}$ mit einem magnetischen Moment von 3.5 BM bei RT. Mit denselben Überlegungen wie bei den oben erwähnten Fe(II)-Komplexen schlagen sie in Anlehnung an das Fepc eine quadratisch planare Struktur vor.

Die bekanntesten Vertreter dieser Reihe sind die Dithiolato-Komplexe $[\text{Co}^{\text{III}}-\text{S}_4]$ mit den Liganden tdt und mnt sowie deren Derivate (Baker-Hawkes 1968). Die Komplexe sind quadratisch planar und im Kristallverband vollständig voneinander getrennt (Eisenberg et al. 1968). Gegenüber dem Liganden mnt ist der tdt-Komplex sowohl in Lösung als auch im Festkörper paramagnetisch, mit $\mu_{\text{eff}} = 3.2$ BM bei RT (Williams et al. 1966). Die grosse Weiss-Konstante von 19°K veranlasst Ollis et al. (1971), die magnetischen Messungen auf 4.2°K auszudehnen. Wie bereits



im Kapitel über Spin-Gleichgewichte erwähnt, besitzt demnach $[\text{Co}(\text{tdt})_2]^-$ einen Singulett-Grundzustand. Damit wäre $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Co}(\text{tdt})_2]$ der einzig bekannte quadratisch planare Dithiolato-Komplex mit einem low-spin Grundzustand. Eine eindeutige Charakterisierung der Dithiolato-Komplexe wird u.a. dadurch erschwert, dass infolge der starken Kovalenz der Co-S Bindung der klassische Oxidationszahlformalismus nicht mehr anwendbar ist. Besonders deutlich äussert sich das stark kovalente Verhalten im Redoxpotential der Komplexe, das im Gegensatz zu anderen Komplexen im wesentlichen von der chemischen Natur der Liganden und nur im untergeordneten Mass vom Zentralion abhängt. Allein von der chemischen Seite her ordnen Shupack et al. (1964) und Langford et al. (1964) den Komplex in die Reihe der d^8 -Verbindungen ein. Tatsächlich

ist der Komplex bei seiner ersten Beschreibung als Co(I)-Verbindung mit einem Diradikal-Anion als Ligand bezeichnet worden (Gray und Billig 1963)

Ähnliche Verhältnisse dürften z.T. beim Bis-o-Mercapto-Phenolato-Kobaltat(III) $[(n-C_4H_9)_4N][Co(mp)_2]$ herrschen. Der Komplex ist monomer und zeigt wie $[Co(tdt)_2]^{--}$ $\mu_{eff} = 3.2$ BM bei 298 °K. Aus diesem Grund wird eine quadratisch planare Koordination angenommen (Balch 1969)

Weniger ausgeprägtes kovalentes Verhalten ist in dem Co(III)-Komplex des o-Aminothiophenols (abt) zu erwarten (Birker et al. 1973 b). Der Komplex ist nach Röntgenstrukturuntersuchungen planar. Die magnetische Suszeptibilität folgt dem Curie-Weiss Gesetz im untersuchten Bereich von 123 bis 293 °K mit $\theta = -20$ °K. Das effektive magnetische Moment beträgt bei RT 3.25 BM. Die elektronischen Übergänge liegen bei 15 000, 17 500 und 25 100 cm^{-1} und sind nahezu unabhängig vom Lösungsmittel. Der Komplex ist ausgesprochen stabil gegenüber dem Angriff weiterer Liganden wie z.B. dem stark nucleophilen Pyridin.

Ein Co(III)-Komplex mit einem Spin-Triplett-Grundzustand in reiner $[Co^{III}-N_4]$ Umgebung kann mit einem 3-N-substituierten Biuret als Ligand erreicht werden (Birker et al. 1973 a) Die Verbindungen zeichnen sich neben der eindeutigen Zuordnung zur Co(III)-Spezies durch die ideale Struktur, quadratisch planar, und durch das Auftreten definierter Elektronenübergänge aus. Das effektive magnetische Moment für $K[Co(3-prbi)_2] \cdot 2H_2O$ liegt für $T = 298$ °K bei 3.1 BM und ist bis 0.89 °K gemessen (König et al. 1975 a). Die Verbindung ist für Ligandenfelduntersuchungen besonders geeignet und wird in Abschnitt III C,1 gesondert behandelt.

v) Co(III), fünffach koordiniert

Den ersten Co(III)-Komplex mit der Koordinationszahl fünf beschreiben Nast et al. (1961). Das Nitrosyl-bis(8-amino-chinalin)-Kobalt(III)dichlorid bzw. -dinitrat hat ein magnetisches Moment von 3.45 bzw. 2.92 BM bei RT. Die magnetische Suszeptibilität gehorcht dem Curie-Weiss Gesetz bis 90 °K. Als Struktur wird eine quadratische Pyramide angenommen.

Eine trigonale Bipyramide erhalten Jensen et al. (1963) für den Komplex $[CoCl_3(Et_3P)_2]$ aus Messungen des elektrischen Dipolmomentes. Die Tri-

Äthylphosphinreste (Et_3P) stehen demnach senkrecht zur Ebene der drei Chlorid-Ionen. Das magnetische Moment beträgt 3.0 BM bei RT.

1974 berichten Dance und Miller (1974) über Anlagerungen von Aminen an die dimeren diamagnetischen Dithiolat-Komplexe der Art $[\text{Co}(\text{mnt})_2]_2^{2-}$. Die fünffach koordinierten Addukte besitzen je nach verwendetem Amin magnetische Momente von 2.9 bis 3.9 BM bei RT. Über die Struktur werden keine Angaben gemacht. Untersuchungen der bis-Addukte zeigen, dass der Angriff des zweiten Liganden am Monoaddukt cis- und trans-Isomere erlauben muss.

In die Reihe der fünffach koordinierten Spin-Triplett-Verbindungen gehört auch die Serie der $[\text{Co}(\text{aben})\text{X}]$ -Komplexe, mit $\text{X}=\text{Cl}$, Br und J. Das mittlere magnetische Moment ist zwischen 5 und 300 °K gemessen. Die Komplexe wurden bereits unter den Beispielen für Spin-Gleichgewichte erwähnt und werden im Abschnitt III C,2 ausführlich untersucht.

vi) Co(III) , sechsfach koordiniert

Sechsfach koordiniertes dreiwertiges Kobalt mit einem Spin-Triplett-Grundzustand ist nicht bekannt. Es gibt einen einzigen paramagnetischen Co(III) -Komplex mit $\text{KZ} = 6$, $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$. Dieser Komplex hat jedoch einen Quintett als Spingrundzustand. Die Verbindung ist gleichzeitig das einzige Beispiel eines high-spin Co(III) -Komplexes überhaupt, so dass für ein paramagnetisches Co(III) -Ion der $S = 1$ Zustand als normal angesehen werden kann.

III B,2b) Konfiguration d^5

i) Mn(II) , vierfach koordiniert

Mit Ausnahme einer Verbindung treten hier wieder dieselben Liganden auf, die bereits in der Konfiguration d^6 Grundzustände mittleren Spins stabilisiert haben. Der bekannteste und zugleich erste Vertreter der vierfach koordinierten Mangan-Spin-Quartett-Verbindungen ist das Mangan(II)phthalocyanin Mnpc . Das magnetische Moment der planaren Verbindung beträgt 4.34 BM bei 298 °K (Lever 1965). Untersuchungen bis 1.7 °K (Barracclough et al. 1970 a) zeigen, dass die magnetische Sus-

zeptibilität unterhalb 14 °K feldabhängig wird, was auf eine ferromagnetische Wechselwirkung hindeutet. Das magnetische Moment erreicht dabei ein Maximum von 7.3 BM. Die magnetische Anisotropie, gemessen zwischen 80 und 300 °K beträgt ca. 15% der mittleren Suszeptibilität. $\mu_{\parallel}$ liegt konstant bei 4.0 BM, während $\mu_{\perp}$ von 4.47 auf 5.0 BM bei 90 °K ansteigt. ESR- und PMR-Untersuchungen liefern bis 4.2 °K keine Absorptionssignale und bestätigen damit indirekt das ferromagnetische Verhalten von Mnpc (Miyoshi et al. 1973). Ligandenfelduntersuchungen auf der Grundlage des Näherungsansatzes von Harris (1968) ergeben einen ${}^4A_2(e^2b_2^2a_1)$ -Term (siehe Abb. 1b) mit der Komponente ${}^4A_2(M_S=\pm 1/2)$ als Grundzustandsniveau und eine Nullfeldaufspaltung von ca. 40 cm^{-1} . Der 6A_1 -Term liegt etwa bei 600 cm^{-1} (Barracrough et al. 1974). Für die ferromagnetische Wechselwirkung wurden verschiedene Austauschmechanismen diskutiert. Mit dem Ising-Modell und einem Heisenbergschen Austauschintegral $j = 7.6$ kann eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden. Eine verfeinerte Untersuchung der ferromagnetischen Kopplung liefert Miyoshi (1974).

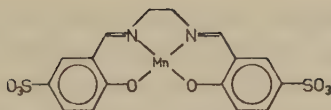
Der Ligand der Spin-Quartett-Komplexe Bis-(N-Phenyl-5-sulfosalicyliden-imino)-Mangan(II), (V), und N,N'-Äthyl-bis-(5-sulfosalicyliden-imino)-Mangan(II), (VI), von Mukherjee und Ray (1955) entsprechen bis auf die Sulfonylgruppe den Liganden der Fe(II)-Spin-Triplett-Verbindungen von Poddar und Dey (1964) (siehe Abschnitt III B, 2a(i)). Das magnetische Moment der beiden Mn(II)-Verbindungen beträgt 5.03 bzw. 4.74 BM bei 303 °K.

Auch Diäthylthiocarbamat (dte) bildet einen stabilen Spin-Quartett-Mangan(II)-Komplex (Lahiry und Anand 1971). Nach Röntgenstrukturuntersuchungen an Pulvern ist Mn(dte)_2 (VII) isomorph mit Ni(dte)_2 , dessen planarer Bau durch eine Strukturanalyse gesichert ist. Das magnetische Moment liegt bei 4.1 und 3.8 für $T = 298.5$ und 98.5 °K. ESR-Spektren zeigen $g_{\parallel} = 1.92$ und $g_{\perp} = 4.11$, d-d Übergänge werden mit 6500, 7200 und 7700 - 8000 cm^{-1} angegeben.

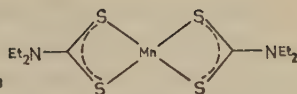
Von einem Komplex besonderer Art berichten Satpathy und Sahoo (1973). Der Ligand Diacetylazin-dioxim ist doppelt zweizählig, (VIII). Das mittlere magnetische Moment von 3.57 BM bei RT pro Mn(II) lässt auf eine planare Viererkoordination schliessen. Die grosse negative Weiss-Konstante, $\theta = -125$ °K, deutet jedoch auf eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Mn(II)-Ionen über das konjugierte System der Liganden hin.



V



VI



VII



VIII

Fünffach und sechsfach koordinierte Mangan(II)-Spin-Quartett-Verbindungen sind nicht bekannt.

ii) Fe(III), vierfach koordiniert

Spin-Quartett-Zustände des Eisen(III) lassen sich mit Stickstoffliganden nicht mehr stabilisieren. In der Literatur ist kein derartiges vierfach koordiniertes Fe(III) bekannt. Nur Schwefelliganden wie in *mnt* oder *tdt* erzeugen intermediate-spin Systeme. Solche Verbindungen sind im Kristallverband dimer (fünffach koordiniert) und zeigen low-spin Verhalten. In Lösung sind sie monomer und besitzen ein magnetisches Moment von 3.87 BM bei RT. Die Verbindungen zeigen eine aussergewöhnliche Stabilität in ihrer quadratisch planaren Anordnung gegenüber anderen nucleophilen Partnern wie Aminen oder Phosphinen (Williams et al. 1966). Wegen des oben erwähnten Versagens des klassischen Oxidationszahl-Formalismus ist die Zuordnung des Spingrundzustands $S = 3/2$ fragwürdig. Eine ähnliche Unsicherheit in der Zuordnung besteht bei der von Simpson und Carlisle (1973) untersuchten Verbindung $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{mnt})_2]$. Das magnetische Verhalten wird mit einer ferromagnetischen Kopplung von Eisen(III)paaren des Spinzustandes $S = 3/2$ und $S = 5/2$ beschrieben.

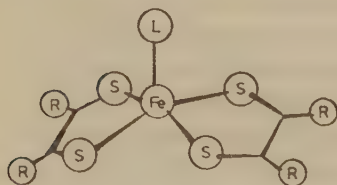
iii) Fe(III), fünffach koordiniert

Die einzige Ausnahme unter den $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{S}_x]$ -Koordinationen mit Quartettspinzuständen ist das Phthalocyanochloro-Eisen(III). Das magnetische

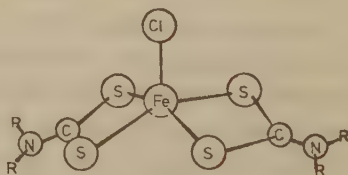
Moment von 3.32 bei 292 °K dieser quadratischen Pyramide liegt etwas unter dem reinen Spinwert für $S = 3/2$, während die Curie-Weiss Konstante mit $\theta = 53$ °K sehr gross ist (Lever 1965). Die Verbindung zeigt ein ESR-Signal mit $g_{\parallel} = 2.0$ und $g_{\perp} = 3.8$, was einem Quartett-Term mit der Komponente $M_s = \pm 1/2$ als Grundzustandsniveau entspricht (Griffith 1958).

Ähnlich der Adduktbildung bei Co(III)-Dithiolat-Komplexen bilden die dimeren low-spin Komplexe $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]_2^{2-}$ mit Lewis-Basen wie z.B. mit Aminen oder Phosphinen fünffach koordinierte monomere Spin-Quartett-Verbindungen (McCleverty et al. 1969; Dance und Miller 1974). Die Werte des magnetischen Moments dieser Reihe liegen nahe dem Wert für das reine Spinmoment für $S = 3/2$, $\mu_{\text{eff}} = 3.87$ BM. Die Komplexe bilden eine rhombische Pyramide, wobei das Eisen in der Mitte über der Ebene der Schwefelliganden sitzt, (IX). Bei der Verbindung $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Fe py}(\text{mnt})_2]$ mit $\mu_{\text{eff}} = 3.9$ BM bei RT wurde von 14 bis 140 °K ein ESR-Signal von $g_{\parallel} = 2.0$ und $g_{\perp} = 3.8$ beobachtet, was einem Quartettzustand mit einem $M_s = \pm 1/2$ Grundzustandsniveau entspricht (Cotton und Gibson 1971). Den Mössbauereffekt dieser Verbindung untersuchen Birchall und Greenwood (1969).

Ähnlich gebaute, jedoch neutrale Komplexe sind aus der Reihe der Dithiocarbamato-Eisen(III)-Verbindungen bekannt. Statt eines Amins sitzt ein Halogenid-Ion an der Spitze der Pyramide, (X).



(IX)



(X)

Die Verbindungen sind bis zu tiefen Temperaturen ausführlich untersucht und zeigen in ihren magnetischen Eigenschaften eine Reihe von Besonderheiten. Interessante Aspekte ergeben sich auch in den bis 0.9 °K ausgedehnten Mössbaueruntersuchungen. Das bestuntersuchte Beispiel, $[\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}]$, wird in Abschnitt III D analysiert.

Sechsfach koordinierte Spin-Quartett-Eisen(III)verbindungen sind nicht bekannt.

Eine Übersichtsdarstellung der aufgeführten Verbindungsklassen liegt bisher nur zum Teil vor. So stellen Levason und McAuliffe (1974) die eigenschaften von Co(III)-Komplexen mit Ausnahme von Stickstoffliganden zusammen, McCleverty (1968) diejenigen der Dithiolen-Komplexe sämtlicher Metallionen. Greenwood und Gibb (1971) tabellieren u.a. die Mössbauerdaten für $S = 1$ und $S = 3/2$ Verbindungen des Eisens. Eine Zusammenstellung der Spin-Gleichgewichte für high-spin $\rightleftharpoons$ low-spin gibt Sacconi (1971).

In den folgenden Abschnitten werden aus der Vielzahl der aufgeführten intermediate-spin Systeme diejenigen Beispiele betrachtet, die sich besonders für Ligandenfelduntersuchungen eignen. Die Anwendbarkeit der Ligandenfeldtheorie setzt voraus, dass die Oxidationszahl des Komplexes und damit die Konfiguration d^N eindeutig festlegbar ist. Weiterhin muss dieses d^N -System als eine streng von den Nachbarsystemen isolierte Einheit betrachtet werden können, insbesondere ist die Berücksichtigung einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Wechselwirkung nicht möglich. Vorausgesetzt wird schliesslich auch, dass im gesamten untersuchten Temperaturbereich kein Phasenübergang stattfindet. Eventuelle Spin-Gleichgewichte können nur dann sinnvoll nachvollzogen werden, wenn sie einer reinen Boltzmann-Verteilung entsprechen. Da die Berechnungen umso umfangreicher werden, je niedriger die Symmetrie des betreffenden Ligandenfeldes ist, soll aus Gründen der benötigten Rechenzeit die Struktur der zu untersuchenden Komplexe der tetragonalen Symmetrie möglichst gut entsprechen. Eine eingehende Ligandenfeldtheoretische Untersuchung benötigt zur Justierung der Parameter die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, der Elektronen-Spin-Resonanz und der Mössbauer-Absorptionen. Nach Möglichkeit sollen definierte d-d Übergänge verfügbar sein.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden folgende Verbindungen zur Untersuchung ausgewählt: $K[Co(3-prbi)_2]$, $[Co(aben)X]$, $X=Cl, Br$ und J , $FeCl_3$ und $[Fe(phen)_2X_2]$, $X_2 = ox, mal$ und F_2 , der Konfiguration d^6 und $[Fe(dtc)_2Cl]$ der Konfiguration d^5 .

Tabelle 2

Zusammenstellung der verwendeten Abkürzungen

aben	1,2-Bis-(-o-Iminobenzylidenamino)äthan
abpn	1,2-Bis-(-o-Iminobenzylidenamino)propan
abt	o-Aminothiophenol
bipy	2,2'-Bipyridyl
Bu	Butyl-
cp	Cyclopentadienyl-
dte	Dithiocarbamat
et	Äthyl-
mal	Malonat
mnt	Maleonitrildithiolat
mp	o-Mercaptophenolat
ox	Oxalat
P ₄	Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadekan
papt	2-(2-Pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazolat
papy	1,3-Bis-(2'-pyridyl)-2,3-diaza-1-propan
pc	Phthalocyanin
pcd	1, 10-Phenanthrolin-2-carbothioamid
Ph	Phenyl-
phen	1,10-Phenanthrolin
pnp	2,6-Bis-(2-Diphenylphosphinoäthyl)pyridin
3-prbi	3-Propyl-Biuretat
ppi	N-Phenyl-2-pyridinalimin
pti	N-2-Tolyl-2'-pyridinalimin
pyim	2-(-2-pyridyl)imidazol
pythiaz	2,4-Bis-(2-Pyridyl)thiazol
QP	Tris(o-Diphenylphosphinophenyl)phosphin
tdt	Tolyl-3,4-Dithiolat
tfd	Trifluor-methyldithiolat

III C) Berechnungen an ausgewählten Beispielen der Konfiguration d^6 , Ergebnisse, Diskussion

III C,1) Biuretato-Kobalt(III)-Komplexe

Biuret ist in der Koordinationschemie als Ligand seit der von Wiedemann 1848 entdeckten Biuretreaktion bekannt. Zu den besonderen Eigenschaften des Liganden gehört, dass Biuret zum einen hohe Oxidationsstufen stabilisiert, wie z.B. Cu(III), Ni(III) und Co(III) (Bour et al. 1971), zum anderen, dass es niedrige Koordinationszahlen, insbesondere planare Viererkoordinationen bevorzugt (Freeman et al 1961; Bour et al. 1972). Biuretato-Komplexe des Co(III) besitzen die Eigenschaft, dass der Grundzustand dieser planaren Verbindungen ein Spin-Triplett-Term ist.

Im folgenden soll der Kalium-bis-(3-propyl-biuretato)Kobalt(III)-Komplex $K[Co(3-prbi)_2] \cdot 2H_2O$ beschrieben werden. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen von Bour et al. (1972) ist der isomorphe Komplex $K[Co(3-prbi)_2](1-prbiH_2)$ exakt planar, mit einer geringfügigen Abweichung von der tetragonalen Symmetrie (Abb. 8). Der Winkel N_1-Co-N_2 beträgt $88.5 \pm 1^\circ$ statt der erwarteten 90° bei axialer Symmetrie. Der kürzeste Co-N Abstand in der Ebene ist $1.88 \text{ \AA}$, der ausserhalb der Biuret-Ebene beträgt $3.40 \text{ \AA}$. Im analogen Cu-Komplex wird das Metallion axial von den Stickstoffatomen der Nachbarliganden umgeben. Inwieweit die Umgebung des Co(III) axialsymmetrisch ist, wird nicht erwähnt.

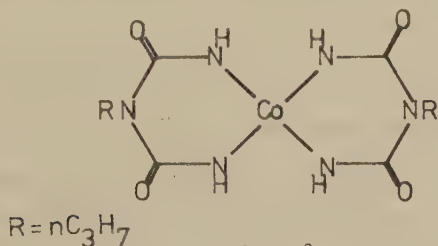


Abb. 8

Zu bemerken ist, dass die zusätzlichen Liganden wie H_2O , DMSO, $(1-prbiH_2)$ usw. nicht an das Zentralion koordiniert sind, sondern dem Kalium zu einer oktaedrischen Umgebung verhelfen.

Magnetische Untersuchungen zwischen 6.5 und $293 \text{ }^\circ K$ nach der Gouy-Methode zeigen, dass die magnetische Suszeptibilität ab ca. $20 \text{ }^\circ K$ dem

Curie-Weiss Gesetz gehorcht. Bei niedrigen Temperaturen ist χ temperaturunabhängig (Birker 1972; Birker et al. 1973 a). Dies lässt auf eine grosse Nullfeldaufspaltung schliessen. Aus dem Temperaturverlauf von χ ergibt sich nach dem Ansatz von Van Vleck $D = 40.1 \text{ cm}^{-1}$, $g_x = g_y = 1.96$ und $g_z = 2.91$ (Birker 1973). Das magnetische Moment beträgt bei 293°K 3.41 BM . Die d-d-Übergänge werden mit 11.5 , 12.8 und 13.4 kK (Birker 1972), bzw. 11.4 , 13.3 und 13.7 kK (Bour et al. 1972) angegeben.

Ein erster Ligandenfeldansatz in der unten beschriebenen Weise, bezogen auf die Daten von Birker (1972), führte nur zu einem unbefriedigenden Ergebnis. Das gemessene magnetische Moment liegt zwischen den Werten, die ein Triplett-Term mit Bahnentartung, bzw. ohne Bahnbeitrag liefert. Eine Korrektur durch Beimischung fremder Terme hat zur Folge, dass die Energien aus dem optischen Spektrum nicht wiedergegeben werden können. Gleichzeitig wurde von Birker (1973) eingeräumt, dass die magnetischen Messungen fehlerhaft sein können. Daraufhin wurden die magnetischen Messungen wiederholt (König et al. 1975 a). Unter Benutzung der Faraday-Methode wurde die magnetische Suszeptibilität von 302.5 bis 0.89°K sehr genau untersucht. Optische Spektren wurden zugleich im Bereich von 4000 bis $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Das an zwei verschiedenen Proben gemessene magnetische Moment stimmt bei tiefen Temperaturen mit den Daten von Birker überein, zeigt jedoch bei Temperaturen oberhalb 100°K Abweichungen bis 0.3 BM . Das Spektrum liefert d-d-Banden bei 3.5 , 11.5 , 13.3 , 13.7 und 14.2 kK , sowie Charge-Transfer- und Ligandenabsorptionen bei 20.6 , 26.3 , 30.8 und 37.0 kK .

III C, 1a) Berechnungen und Ergebnisse

Zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des Biuretato-Komplexes (Abb. 8) dient das Ligandenfeldmodell für tetragonale Symmetrie, das den Verhältnissen des Co(III) angepasst ist. Dabei wird für die Parameter B , C , ζ , Dq , Dt , Ds und k ein Wertebereich abgegrenzt, innerhalb dessen die Parameter frei wählbar sind. Der nephelauxetische Reduktionsfaktor β für die Elektronenwechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung, sowie der Stevens'sche Reduktionsfaktor k sollen sich zwischen 0.5 und 1.0 bewegen. Damit erreicht B Werte zwischen 550 und 1100 cm^{-1} . ζ nimmt die Werte zwischen 290 und 580 cm^{-1} an. C wird konstant

$C=4B$ gesetzt. Anhaltspunkte für die Variation von Dq liefern Daten von Jørgensen (1962) für $Co_2(CO_3)_3$ ($Dq = 1730 \text{ cm}^{-1}$) und $Co(en)_3^{3+}$ ($Dq = 2320 \text{ cm}^{-1}$), so dass für Dq Werte zwischen 1500 und 2500 cm^{-1} angenommen werden können. Nach der Kristallfeldtheorie gilt für Dt in planaren Komplexen $Dt = 4/7 Dq$. Für unser semi-empirisches Modell wird diese Beschränkung auf $|Dt| < |Dq|$ erweitert. Für Ds lässt sich nur die Vereinbarung $8000 > Ds > -8000 \text{ cm}^{-1}$ treffen. Dieser Wertebereich wird zunächst nach solchen Parametersätzen abgesucht, die erstens einen Spin-Triplett-Grundzustand aufweisen und zweitens in den aufgenommenen optischen Spektren die Banden in der Weise zuordnen, dass die ersten drei Übergänge gemessen an ihrer Intensität Spin-erlaubt sein sollen. Die Schulter bei 14.2 kK kann nicht näher spezifiziert werden. Damit erhält man eine Reihe von Parametersätzen, die anschliessend daraufhin untersucht werden, inwieweit sich Übereinstimmung mit den magnetischen Daten erzielen lässt. Das Vorgehen in dieser Reihenfolge hat den Vorteil, dass während des rechenintensiven Absuchens des Parameterraumes auf die umfangreichen Spin-Bahn-Matrizen verzichtet werden kann (siehe Abschnitt II B,1). Diese sind erst bei der Berechnung der magnetischen Daten zusammen mit den Matrizen für den Zeeman-Effekt notwendig. Als mögliche Grundzustände ergeben sich die Terme $^3A_2(e^2b_2^2a_1^2)$, $^3E(e^3a_1^2b_2)$, $^3E(e^3b_2^2b_1)$ und $^3B_2(e^4a_1b_2)$ (siehe Abb. 1-3, 7). Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Terme dient als erstes Kriterium die Nullfeldaufspaltung von ca. 50 cm^{-1} . Für den 3A_2 -Term liegt diese Grösse im Bereich von 100 cm^{-1} . Eine Reduktion auf den experimentellen Wert erfordert ein nicht zugelassenes Verhältnis von $\beta(\xi) < 0.5$. Die 3E -Terme liefern geeignete Werte für die Grösse D . Infolge der nicht vollständig aufgehobenen Bahnentartung ergibt sich jedoch in den untersuchten Bereichen insgesamt ein zu hohes magnetisches Moment, $\mu_{\text{eff}}(\text{RT}) > 3.5 \text{ BM}$. Die Nullfeldaufspaltung für 3B_2 -Terme im Parameterbereich $Ds/Dt < 0$ beträgt etwa $1-5 \text{ cm}^{-1}$. Für $Ds/Dt > 0$ liegt jedoch D in der richtigen Grössenordnung. Eine weitere Einschränkung der Parametersätze liefert die Berechnung des magnetischen Moments, da hierbei die Lage der bisher nicht berücksichtigten tiefliegenden angeregten Quintett- oder Singlett-Zustände eingeht. Schliesslich wird die so beschränkte Auswahl einer speziellen 'curve fitting'-Prozedur unterworfen, in der sowohl die Lage der d-d Banden entsprechend den charakterisierten Übergängen, als auch der Betrag des magnetischen Moments über den gesamten Temperaturbereich den experimentellen Werten angepasst wird. Die Prozedur variiert selbst-

ständig sämtliche Parameter und folgt der Minimierungsmethode nach Powell (1962).

Das Ergebnis zeigt, dass im Vergleich zu den Daten von Birker die neuen experimentellen Werte sich nahezu zwanglos in das Parametermodell für tetragonale Li₂andenfelder einordnen lassen. In Tabelle 3 sowie in Abbildung 9 und 10 sind die berechneten Werte mit den experimentellen Daten verglichen.

III C, 1b) Diskussion

Der elektronische Grundzustand des Systems $K[Co(3-prbi)_2] \cdot 2H_2O$ ist ${}^3B_2(e^4 a_1 b_2)$ und entstammt dem Oktaederterm ${}^3T_2(t_2^5 e)$. Der ungefähre Existenzbereich eines solchen Terms kann den Abbildungen 2 und 3 entnommen werden. Die Beteiligung des 3B_2 -Terms am Grundzustand liefert mit 92% ein magnetisches Moment nahe dem reinen Spinwert, $\mu_{eff} = 2.87$ BM. Die Erhöhung um 0.23 BM auf 3.10 BM kommt durch die Bahnentartung des mit etwa 4% am Grundzustand beteiligten ${}^3E(e^3 a_1 b_2^2)$ -Terms zustande. Der 3E -Term seinerseits liegt bei ca. 3000 cm^{-1} . Beimischungen von Quintett-Termen können zur Erhöhung des magnetischen Moments ausgeschlossen werden, da der tiefste Quintett-Term bei ca. 5800 cm^{-1} liegt. Dieser Term hat keine direkte Wechselwirkung mit dem Triplett-Grundzustand. Weiterhin müsste sich eine solche Beimischung im Verhalten von $1/\chi$ gegen T bemerkbar machen. Experiment und Berechnung zeigen jedoch ein strenges Curie-Weiss Verhalten von χ oberhalb ca. 45°K . Abgesehen von kleinen Abweichungen wird das magnetische Moment, wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, über den ganzen Temperaturbereich gut wiedergegeben. Die grosse Nullfeldaufspaltung $D = 53.7\text{ cm}^{-1}$ wird indirekt dadurch bestätigt, dass es nicht möglich ist, ESR-Signale zu erhalten.

Die Schwierigkeiten, die magnetischen Daten von Birker (1972) zu fit-ten, beruhen darauf, dass das bei RT relativ hohe magnetische Moment von 3.41 BM gerade zwischen dem spin-only-Wert und den magnetischen Momenten liegt, die sich in diesen Systemen mit Bahnentartung ergeben, $\mu_{eff} > 3.5\text{ BM}$. 3E -Zustände scheiden damit aus. Desgleichen ist es nicht möglich, den Quintett-Anteil im 3B_2 -Grundzustand so zu erhöhen, dass das magnetische Moment mehr als 0.54 BM ansteigt, ohne dass das Curie-Weiss Verhalten gestört wird. Dagegen liefern die aus den optischen Übergängen von Birker erhaltenen Parametersätze ein magnetisches

Tabelle 3

Parameter in cm^{-1}

B	C	S	Dq	Dt	Ds	K
811.5	3246	580	2223	1002	4587	0.55

Konfiguration des Grundzustandes

Energie / Darstellung / Anteile der Terme in Prozent

0.0	Γ_3	${}^3B_2(e^4a_1b_2)$	91.6,	${}^3E(e^3a_1b_2^2)$	3.5,	${}^3B_2(e^2b_2^2a_1b_1)$	1.4
53.7	Γ_5	${}^3B_2(\dots)$	93.8,	${}^3E(\dots)$	1.6,	${}^3B_2(\dots)$	1.5

Der tiefste angeregte Term $\Gamma_1[{}^1A(e^4b_2^2)]$ liegt höher als 2500 cm^{-1} über dem Grundterm

Magnetische Daten (in BM)

Temp., $^{\circ}\text{K}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{ber}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$	Temp., $^{\circ}\text{K}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{ber}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$
300	3.10	3.12	10	1.64	1.65
200	3.09	3.08	5	1.16	1.17
100	3.05	3.04	2	0.73	0.75
50	2.91	2.88	1.3	0.59	0.62
20	2.27	2.27	0.9	0.49	0.51
		$g_K = 1.903$			$g_L = 2.270$

d-d Übergänge

$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	Zuordnung Darst./ Anteil in % / Term	
3500	2598	Γ_1	46.9
	2996	Γ_4	86.2
	3132	Γ_3	82.9
	3268	Γ_5	82.2
	3517	Γ_2	83.6
11460	11055	Γ_5	70.2
	11306	Γ_1	89.1
13280	12607	Γ_1	56.4
	13637	Γ_5	41.0
13690	13747	Γ_2	73.7
	14333	Γ_3	47.9
14210	14522	Γ_4	48.5

 ${}^3E(e^3b_2^2a_1)$ ${}^3A_2(e^2b_2^2a_1^2)$ ${}^3E(e^3b_2a_1^2)$

restlicher Anteil

 ${}^5A_1(e^2b_2b_1a_1)$

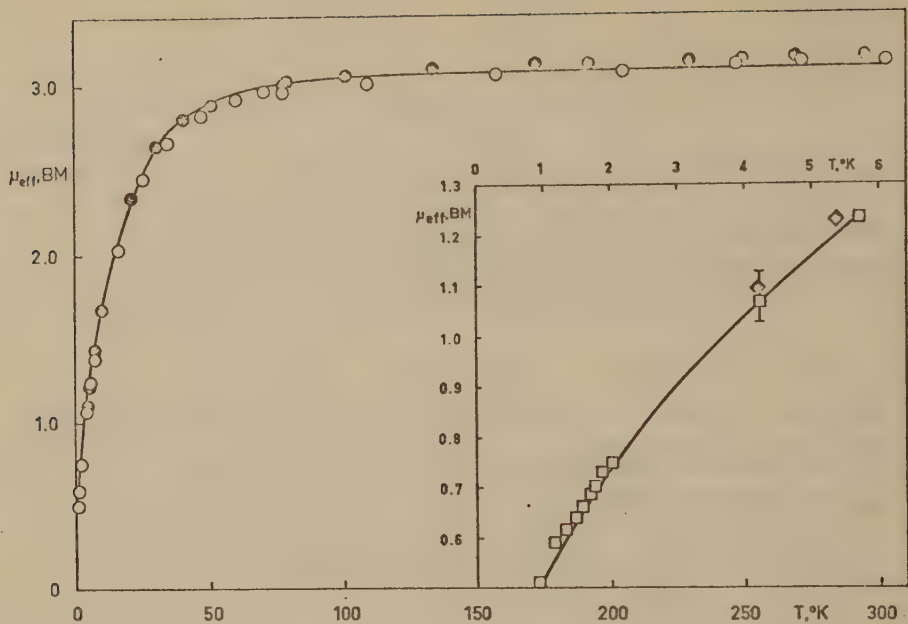


Abb. 9

Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von $\text{K}[\text{Co}(\text{3-prbi})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen 0.89 und 302.5 °K. Die experimentellen Werte zweier verschiedener Proben sind mit $\circ$, $\square$ und $\diamond$ markiert. Die durchgezogenen Kurven sind mit dem angegebenen Datensatz berechnet. Zur besseren Übersicht ist der Bereich zwischen 0.89 und 6.0 °K vergrößert gezeichnet.

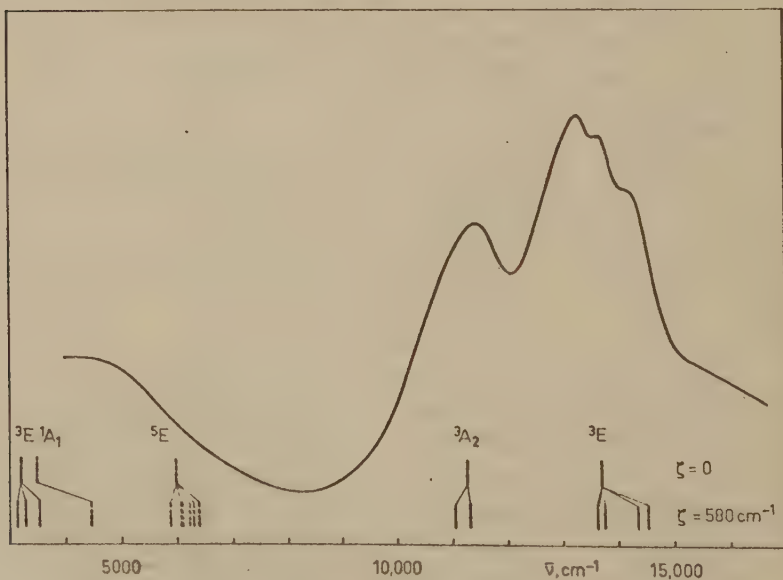


Abb. 10

Das optische Spektrum an pulverförmiges $\text{K}[\text{Co}(\text{3-prbi})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Bereich der d-d Übergänge. Die berechneten Energien mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung sind als Strichdiagramm eingezeichnet.



Vollständiges Termschema der Konfiguration d^6 in tetragonaler Symmetrie in Abhängigkeit von der Feldstärke Dq ohne Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung. Die vertikal gestrichelte Linie bei $Dq=2223$ zeigt die Lage der Terme für das Biuret-System.

Verhalten, das dem von König et al. (1975 a) sehr nahe kommt. Daraus darf entnommen werden, dass die mangelhafte Übereinstimmung der beiden experimentellen Datensätze auf die unterschiedliche Qualität der Messungen zurückzuführen ist. Der Faraday-Methode ist dabei gegenüber der Gouy-Methode eindeutig der Vorzug zu geben.

In Tabelle 3 ist die Zuordnung der optischen Übergänge für das 3B_2 -System vorgenommen. Unter $\bar{\nu}_{\text{ber}}$ sind sämtliche Triplettenenergien zwischen 0 und 20 000 cm^{-1} aufgeführt. Es zeigt sich, dass für alle Banden eine Zuordnung möglich ist. Zusätzlich zu den Triplettenübergängen sind noch spinverbotene Übergänge zu $^1E(11783 \text{ cm}^{-1})$, $^1B_1(12427 \text{ cm}^{-1})$, $^5A_1(13597 \text{ cm}^{-1})$ und $^5B_2(14725 \text{ cm}^{-1})$ möglich, die aber sämtlich durch die intensitätsstärkeren Übergänge zu den angeregten Tripletzuständen überdeckt sind. Die Schulter bei 14210 cm^{-1} resultiert in dieser Interpretation aus einem zur Hälfte Spin-verbotenen, zur anderen Hälfte Spin-erlaubten Übergang zu einem Zustand mit 48 % 3E und 40 % 5A_1 -Anteil. Die Lage sämtlicher Niveaus dieses Systems in Abhängigkeit von der Feldstärke Dq , ohne Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung ist in Abb. 11 dargestellt. Abb. 13 zeigt, wie sich die optischen Übergänge verschieben, wenn je teils ein Parameter variiert wird.

Analysiert man die Ligandenfeldparameter nach der Kristallfeldmethode, so ergibt sich für Dq und Dt im quadratischen Komplex MN_4

$$Dq = 1/6 (4Dq_N + 2Dq_X)$$

$$Dt = 4/7 (Dq_N - Dq_X),$$

wenn X als Störung des planaren Komplexes axial über und unter dem Zentralion aufgefasst wird. Dq ist dabei der effektive Parameter der Oktaederaufspaltung und entspricht direkt dem in den Ligandenfeldberechnungen benutzten Parameter Dq . Dq_N und Dq_X sind die Partialbeiträge nach den Vorstellungen von Jørgensen und sie ergeben sich zu $Dq_N = 2808$ und $Dq_X = 1054 \text{ cm}^{-1}$. Die Kristallfeldnäherung offenbart so eine erhebliche Störung der planaren Anordnung durch axial-ständige Liganden bzw. Aggregate. Wie oben angedeutet, müssen die Stickstoffatome der Nachbarmolekül-Ebenen nicht streng axialsymmetrisch angeordnet sein, wodurch die Störung verstärkt werden kann. Die Zerlegung von Dq_N in einen Liganden- f_N und einen Zentralionanteil g_{Co} liefert mit $f_N = f_{NH_3} = 1.25$, $g_{Co} = 2240$. Dieser Wert liegt über dem Wert, der für eine oktaedrische Umgebung von Co ermittelt wurde, $g_{Co}(O_h) = 1900$, und

steht damit im Einklang mit der Relation

$$g(\text{Planar}) > g(\text{Oktaeder}) > g(\text{Tetraeder}).$$

Angewendet auf Dq_X liefert der g_{Co} -Wert einen Ligandenbeitrag von $f_X = 0.47$, was einem äusserst schwachen Liganden entspricht (zum Vergleich $f_{Br} = 0.76$). Die AOM-Methode liefert mit Ds und Dt für den planaren Komplex MN_4 nach Gerloch und Slade (1973) $e_{6N} = 11679$ sowie $e_{\pi N} = 4376 \text{ cm}^{-1}$. Das daraus bestimmte Dq ergibt sich zu 1753. Dieser zu kleine Wert für Dq zeigt ebenfalls, dass die axial-ständigen Liganden einen erheblichen Anteil zur Gesamtaufspaltung liefern.

Birker et al. (1973 a) berechnete nach einer LCAO-EHMO Näherung das planare $Co(NH_2)_4^{2-}$ Modell in D_{2h} -Symmetrie und erhielt dabei einen ${}^3B_2(d_z^2 d_{yz}^2 d_{xz}^2 d_{xy}^2)$ -Grundterm, was einer ${}^3E(e^3 a_1^2 b_2)$ -Konfiguration in D_{4h} -Symmetrie entspricht. In den Berechnungen haben die Orbitale d_{xy} und d_{xz} annähernd gleiche Energie (Abb. 12). Diese zufällige Entartung in der niedrigen Symmetrie D_{2h} lässt sich auf eine symmetriebedingte Entartung innerhalb der höheren Symmetrie D_{4h} zurückführen, wenn die Achsen entsprechend transformiert werden. Als Resultat erhält man einen ${}^3A_2(e^2 b_2^2 a_1^2)$ Grundzustand. Ein solcher 3A_2 -Term lässt sich in den Ligandenfeldberechnungen insbesondere wegen der hohen Nullfeldaufspaltung mit den experimentellen Daten nicht vereinbaren.

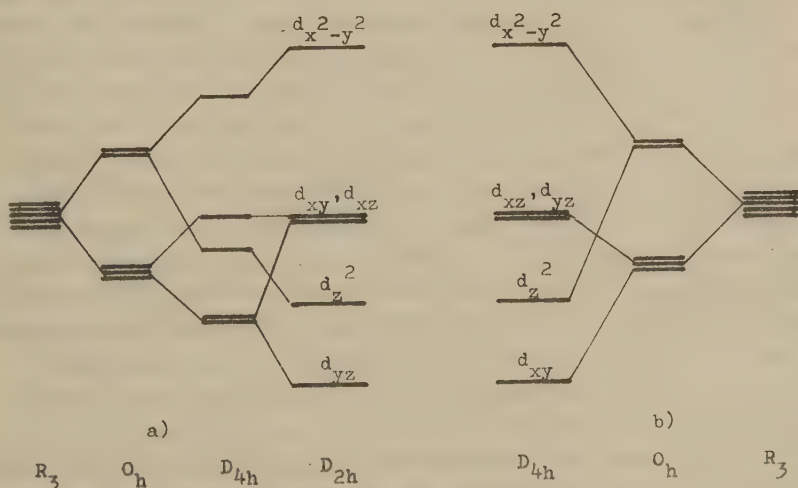


Abb. 12) Relative Lage der von Birker (1973 a) berechneten 3d-Orbitale; a) in D_{2h} -Symmetrie, b) in D_{4h} -Symmetrie nach geeigneter Koordinatentransformation.

Der ENMO-Ansatz von Birker liefert sehr grosse Koeffizienten für die 3d-Atomorbitale (> 0.93), so dass der Komplex ionischen Charakter tragen sollte. Die hohe Stabilität des planaren Komplexes, die der Stabilität der stark kovalenten Dithiolat-Komplexe ähnlich ist, sowie der grosse π -Antibindungsanteil lassen jedoch eine stärkere Kovalenz der Bindung erwarten. Auch die Ligandenfeldberechnungen können die Bindungsverhältnisse nicht restlos klären. Der nephelauxetische Reduktionsfaktor für die Spin-Bahn-Kopplung beträgt 1.0, der Bahnreduktionsfaktor im Zeeman-Operator dagegen 0.55. Der Faktor β für die Elektronenwechselwirkung ist mit 0.75 hingegen normal.

III C, 1c) Zusammenfassung

Mit Biuret steht ein Ligand zur Verfügung, dessen Co(III)-Komplexe besonders für ligandenfeldtheoretische Untersuchungen geeignet ist. Die Struktur ist aus Röntgenuntersuchungen bekannt. Der Komplex ist eben und besitzt nahezu vollkommene tetragonale Symmetrie. Die magnetische Suszeptibilität ist wiederholt, in einem Fall bis 0.89°K gemessen worden, und sie zeigt oberhalb 50°K normales Curie-Weiss Verhalten. Das magnetische Moment bei RT liegt nahe dem reinen Spinwert für $S=1$. Besonders wertvoll werden die Verbindungen dadurch, dass die d-d Übergänge des optischen Spektrums nicht durch Liganden- oder CT-Absorptionen überlagert sind. Schliesslich besitzen die Metallorbitale nach ENMO-Berechnungen reinen 3d Charakter. Mit dem experimentellen Material lässt sich der elektronische Grundzustand sehr genau festlegen. Unter der Annahme eines ${}^3B_2(e^4 a_1 b_2)$ -Terms, der zu 92 % den Grundzustand bildet, können der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität bis 0.89°K und die d-d Übergänge sehr gut wiedergegeben werden. Das magnetische Moment ist gekennzeichnet durch eine grosse Nullfeldaufspaltung (ca. 54 cm^{-1}) und einen geringen Bahnbeitrag aus einem am Grundzustand beteiligten 3E -Term. Aus Betrachtungen der Grösse der Ligandenfeldparameter zeigt sich, dass das Molekül durch die parallel übereinanderliegenden Molekülebenen axial gestört sein muss.

Das vorliegende Beispiel macht deutlich, dass man mit Hilfe vollständiger Ligandenfeldberechnungen durchaus in der Lage ist, die Qualität von Messungen schlüssig zu beurteilen. Die optischen Daten forderten

ein magnetisches Verhalten, das zunächst an einer Jouy - Waage nicht beobachtet wurde. Eine sorgfältige zweite Messung der magnetischen Suszeptibilität nach der Faraday - Methode erbrachte unmittelbar die gesuchte Übereinstimmung mit den vorher aus der Theorie berechneten Werten.

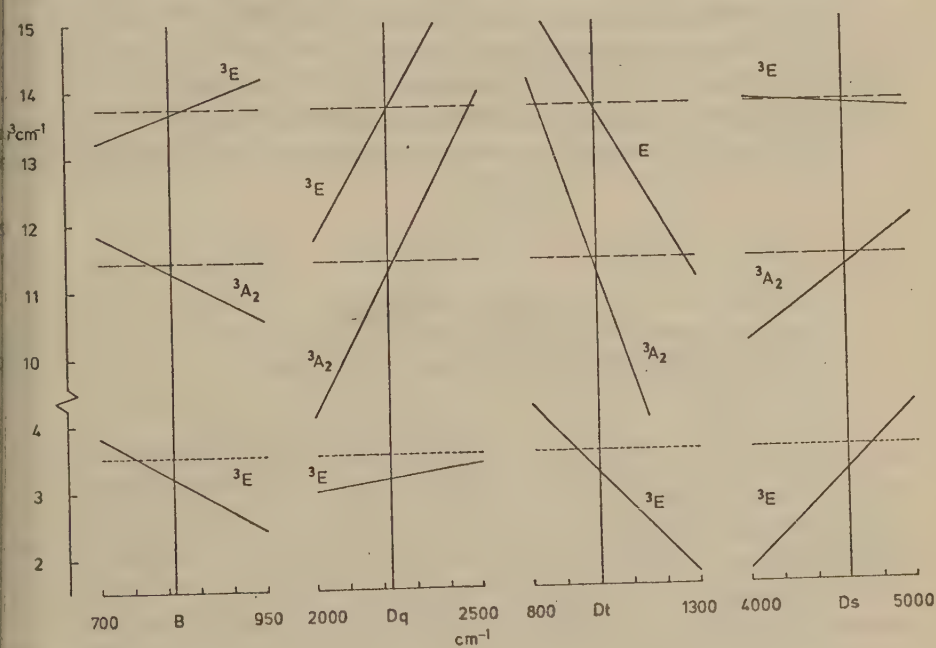


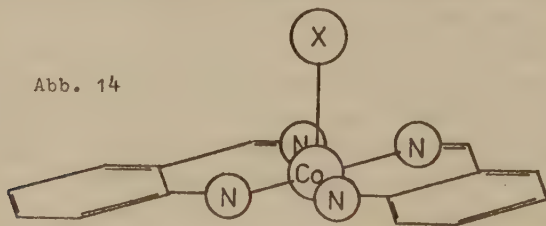
Abb. 13

Einfluss der Variation jeweils eines Parameters auf die Energien der angeregten Terme. Die experimentell bestimmten Übergänge sind durch horizontale Linien gekennzeichnet.

III C,2) Die homologe Reihe $\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$ und $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$

Auf der Suche nach Analogverbindungen für das Vitamin B_{12} beschreiben Green und Tasker (1970) $\text{Co}(\text{II})$ -Verbindungen mit vierzähligen planaren Schiffischen Basen, die sich vom o-Aminobenzaldehyd und verschiedenen Diaminen ableiten, u.a. 1,2-Bis-(o-Iminobenzylidenamino)-Äthan (aben) bzw. -Propan (abpn). Bei der Oxidation dieser Verbindungen mit Halogenen erhielten Gerloch et al. (1971) die ersten paramagnetischen $\text{Co}(\text{III})$ -Komplexe mit Stickstoffdonatoren als Liganden. Gerloch et al. schlagen für diese Komplexe $[\text{Co}(\text{L}_4)\text{X}]$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ eine quadratisch pyramidale Struktur vor, so dass das Halogenid-Ion über dem Metallion sitzt, senkrecht zum planaren vierzähligen Liganden (Abb. 14). Die Struktur ist röntgenographisch nicht gesichert. Von analogen halogenfreien Verbindungen mit denselben Liganden, wie $\text{Ni}(\text{abpn})$ und $\text{Cu}(\text{aben})$, die zu den $\text{Co}(\text{II})$ -Verbindungen isomorph sind, weiss man aus Röntgenstrukturanalysen, dass die Liganden planarangeordnet sind. Die Annahme,

Abb. 14



dass beim Einbau des Halogens die planare Anordnung der Liganden unverändert bleibt, und das Halogen - formal gesehen - die fünfte Koordinationsstelle des Oktaeders besetzt, wird dadurch gestützt, dass sich Pyridin oder andere Nucleophile an dieses Gebilde leicht anlagern. Die sechste Koordinationsstelle des Oktaeders ist dafür frei. Mit der Anlagerung werden die Verbindungen diamagnetisch, wie das für oktaedrische $\text{Co}(\text{III})$ -Komplexe erwartet wird. Die Röntgenbeugung an Pulvern ergibt, dass die Komplexe mit verschiedenen Halogenid-Ionen zueinander isomorph sind (Higson und McKenzie 1972). Es wird angenommen, dass die quadratisch pyramidale Struktur in nicht nucleophilen Lösungsmitteln beibehalten wird, da sich die Elektronenspektren nicht ändern. Elektronenabsorptionen wurden zwischen 5000 und $30\,000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die

Übergänge liegen bei ca. 6000, 9500, 12800 und 18400 cm^{-1} mit Extinktionen von ca. 300, 500, 5000 und 2000. Die Lage der Banden entspricht ungefähr den Übergängen der planaren, nicht oxidierten Verbindungen, die bei ca. 6000, 10500, 18500 und 27000 cm^{-1} auftreten. Als d-d Übergänge kommen hinsichtlich der Intensität nur die Banden bei 6000 und 500 cm^{-1} in Frage. Da diese Banden aber unabhängig von einer planaren bzw. quadratisch pyramidalen Struktur sind, und sowohl bei Co(II) als auch bei Co(III) auftreten, kann aus den Spektren keine für den untersuchten Verbindungstyp spezifische Information entnommen werden. Dagegen zeigen die magnetischen Daten eine charakteristische Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur haben die Verbindungen ein effektives magnetisches Moment von 2.7 bis 3.2 BM. Bis etwa 100 $^{\circ}\text{K}$ abwärts nimmt die reziproke Suszeptibilität ab und zeigt normales Curie-Weiss Verhalten. Unterhalb 100 $^{\circ}\text{K}$ beginnt die reziproke Suszeptibilität wieder zu steigen, während das magnetische Moment von Co(aben)Cl bei 5 $^{\circ}\text{K}$ gegen Null geht. Die reziproke Suszeptibilität nähert sich hierbei nicht asymptotisch einem Endwert, sondern steigt steil an (Abb. 15).

III C, 2a) Berechnungen und Ergebnisse

Die Systeme wurden mit einem vollständigen Ansatz für tetragonale Liganandenfelder einschliesslich Spin-Bahn-Kopplung berechnet. Aus den oben erwähnten Gründen wurden die Daten aus den Elektronenübergängen nur als Anhaltspunkte benutzt. Das Hauptgewicht wurde darauf gelegt, den ungewöhnlichen Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität von Co(aben)Cl zu untersuchen. Das magnetische Verhalten der Verbindungen Co(abpn)Br und Co(abpn)J kann nicht eindeutig interpretiert werden, da der dazu notwendige Temperaturbereich unterhalb 100 $^{\circ}\text{K}$ nicht untersucht ist. Als Glieder der homologen Reihe liefern sie jedoch einen wichtigen Beitrag zur Diskussion. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengefasst und mit den experimentellen Werten verglichen. Abb. 15 zeigt den berechneten Temperaturverlauf des magnetischen Moments bzw. der reziproken Suszeptibilität der drei Verbindungen im Vergleich mit den experimentellen Werten.

Der elektronische Grundzustand für alle drei Systeme ist stets 3B_2 ($a_1b_2e^4$), sofern die Spin-Bahn-Kopplung ausser acht gelassen wird. Darüber folgen die Terme $^1A_1(e^4b_2^2)$ und $^3E(e^3b_2^2a_1)$. Die Terme liegen

Tabelle 4

	Co(aben)Cl	Co(abpn)Br	Co(abpn)J
Die verwendeten Parameter			
$B, (C=4B)$	669	668	641
ζ	469	406	256
Dq	2041	2027	2019
Dt	1034	1058	1070
Ds	3293	3230	3204
κ	0.50	0.72	0.51

Magnetische Daten (μ_{eff} in BM)						
Temp., °K	$\mu_{\text{eff}}^{\text{ber}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{ber}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{ber}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$
300	2.77	2.77	3.21	3.21	2.94	2.88
200	2.57	2.57	3.04	3.05	2.82	2.80
150	2.38	2.36	2.88	2.87	2.68	2.65
100	2.05	2.06	2.58	2.58	2.43	2.45
75	1.79	1.80	2.33	...	2.21	...
50	1.42	1.42	1.98		1.84	
20	0.73	0.72	1.36		1.01	
10	0.39	0.41	1.03		0.55	
5	0.24	0.26	0.75		0.31	

Elektronenübergänge						
Zuordnung	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}_{\text{ber}}$	$\bar{\nu}_{\text{exp}}$
5E	5.2	5.5			5.1	5.5
3A_2	7.4	6	6.7	6		
5B_2	9.7	9.5	9.1	9.6	9.3	9.4
3E	12.5	12.8	12.0	12.8		12.6
3A_2	13.3	13.3			13.1	13.1
3B_1	18.9	18.8	18.7	18.6	18.7	18.7
3E	20.5	20.5				
3E	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0

liegen so nahe beieinander, dass es bei Einschalten der Spin-Bahn-Wechselwirkung interessanterweise zu einer Änderung der Spinnultiplizität kommen kann. Die Γ_1 Komponente des 3E stösst den $\Gamma_1({}^1A_1)$ so stark ab, dass dieser den 3B_2 schneidet. Der 3B_2 hat mit seinen Komponenten Γ_3 und Γ_5 keinen Einfluss auf den $\Gamma_1({}^1A_1)$. 1A_1 und 3B_2 liegen ungefähr 20 cm^{-1} auseinander. In Abb. 16 sind die Aufspaltungen der Spinnultiplets gezeigt.

III C, 2b) Diskussion

Die grossen Intensitäten der Elektronenabsorptionen, sowie ihre Unempfindlichkeit hinsichtlich struktureller Änderungen lassen vermuten, dass es sich hier nicht um reine d-d Übergänge handelt. Es kann daraus nur abgeleitet werden, dass zusätzliche Übergänge zu den beobachteten Banden in den Ligandenfeldberechnungen nicht auftreten dürfen. Tatsächlich liegen die berechneten d-d Übergänge in der Nähe der gemessenen Banden bzw. werden von diesen verdeckt. Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich dadurch, dass selbst im Ligandenfeldmodell die Zuordnung der Banden nicht eindeutig ist. Infolge der dicht beieinanderliegenden Energieniveaus sollten sowohl Singlett-Singlett Übergänge aus dem Grundzustand, sowie Triplet-Triplett Übergänge aus dem thermisch besetzten angeregten Zustand möglich sein.

Im Gegensatz zu den Elektronenspektren liefert der Magnetismus des Co(aben)Cl mehr Information. Der Verlauf der nach hohen als auch nach tiefen Temperaturen abnehmenden Suszeptibilität ähnelt formal dem eines Antiferromagneten. Es fehlt jedoch der ausgeprägte Knick am Punkt der Néel-Temperatur. Das stark absinkende magnetische Moment kann auch durch einen Phasenübergang vom Triplet oder Quintett bei hohen Temperaturen zu einem Singlett bei tiefen Temperaturen verursacht werden. Ein Phasenübergang macht sich jedoch durch eine Unstetigkeit im Temperaturverlauf bemerkbar. Schliesslich kann das magnetische Verhalten die Folge eines thermisch besetzten Quintetts sein, wobei ein Spin-Singulett Grundzustand ist. Dafür ist aber das effektive magnetische Moment bei RT mit ca. 2.8 BM zu niedrig. Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass es einen speziellen Parametersatz gibt, der den Temperaturverlauf verifizieren könnte.

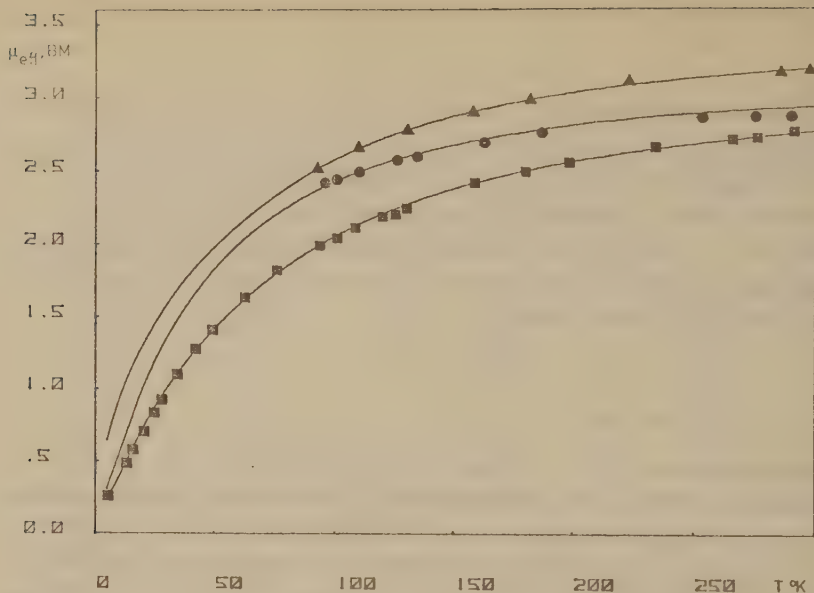


Abb. 15a) Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von $\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$ (■), $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$ (▲) und $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$ (●). Die durchgezogenen Linien geben den berechneten Verlauf wieder.

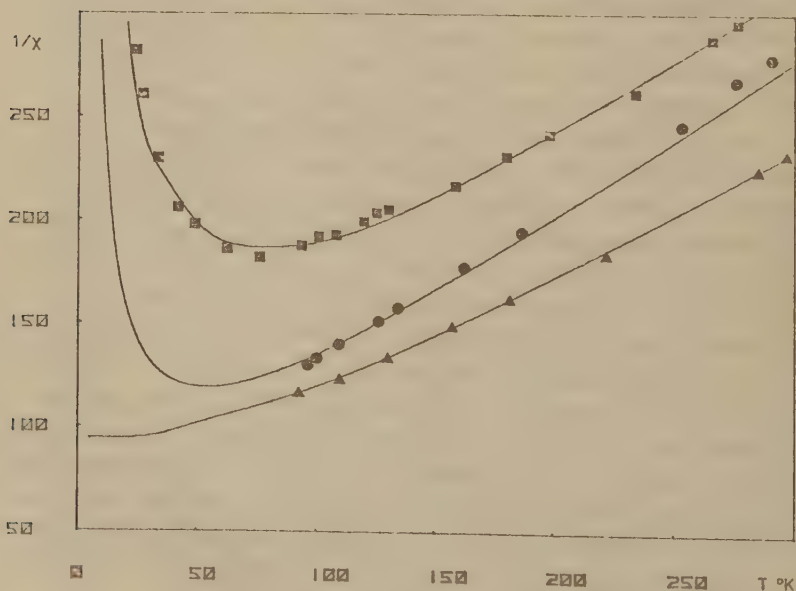


Abb. 15b) Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität; Symbole wie in Abb. 15a

In dieser Untersuchung wurde eine thermische Besetzung von tiefliegenden Spin-Triplett- und Spin-Singlett-Zuständen angenommen. Es zeigt sich, dass der charakteristische Kurvenverlauf der reziproken Suszeptibilität immer erhalten werden kann, wenn ein Spin-Singlett Grundzustand ist, und dicht darüber ein Spin-Triplett liegt. Bei hohen Temperaturen ist der Triplett so weit besetzt, dass der Paramagnetismus normales Curie-Weiss Verhalten zeigt, und die reziproke Suszeptibilität mit der Temperatur zunimmt. Bei tiefen Temperaturen nimmt der diamagnetische Anteil zu, und die reziproke Suszeptibilität steigt für T gegen Null steil an. Aufgrund dieser Überlegung ist es verständlich, dass ein Triplettgrundzustand mit dicht darüberliegendem Singulett-Term (untersucht bis 0.1 cm^{-1}) kein solches Verhalten zeigen kann. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass in all den untersuchten Systemen infolge der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung der Singulett des Grundzustandes stets zu einem beträchtlichen Anteil mit einem Triplett gemischt ist. Dabei kann das charakteristische Verhalten des Magnetismus auch dann noch auftreten, wenn der Anteil des Triplets um einige Prozent grösser ist als der des Singletts am Grundzustand. Speziell in den hier untersuchten Systemen sind zwei Triplett-Terme an dem Geschehen beteiligt. Zunächst ein $T_1(^3E)$, der mit dem tiefliegenden $T_1(^1A_1)$ in Wechselwirkung tritt, und zum anderen ein $T_3(^3B_2)$, der den 1A_1 schneidet und thermisch besetzt werden kann. Gerade die Kombination der verschiedenen Triplets, ihr Anteil sowohl im Grundzustand als auch im thermisch besetzbaren angeregten Zustand führt zu dem experimentell beobachteten Effekt. In Abb. 17a sind die tiefstliegenden Niveaus in Abhängigkeit von Dq dargestellt. Abb. 17b zeigt den Einfluss der Lage der niedrigsten Niveaus auf den Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität.

Die Daten für die Verbindungen $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$ und $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$ lassen nicht erkennen, welchen Temperaturverlauf die Suszeptibilitäten bei niedrigen Temperaturen annehmen werden. Die Jodo-Verbindung lässt sich sowohl mit einem Triplett-Grundzustand - normales Curie-Weiss Verhalten des Paramagnets - als auch mit einem Singlett-Grundzustand fitten. Für die Bromo-Verbindung scheint nur ein Triplett-Grundzustand in Frage zu kommen. Dieses Ausnahmeverhalten macht sich darin bemerkbar, dass $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$ von den drei Verbindungen das höchste magnetische Moment besitzt.

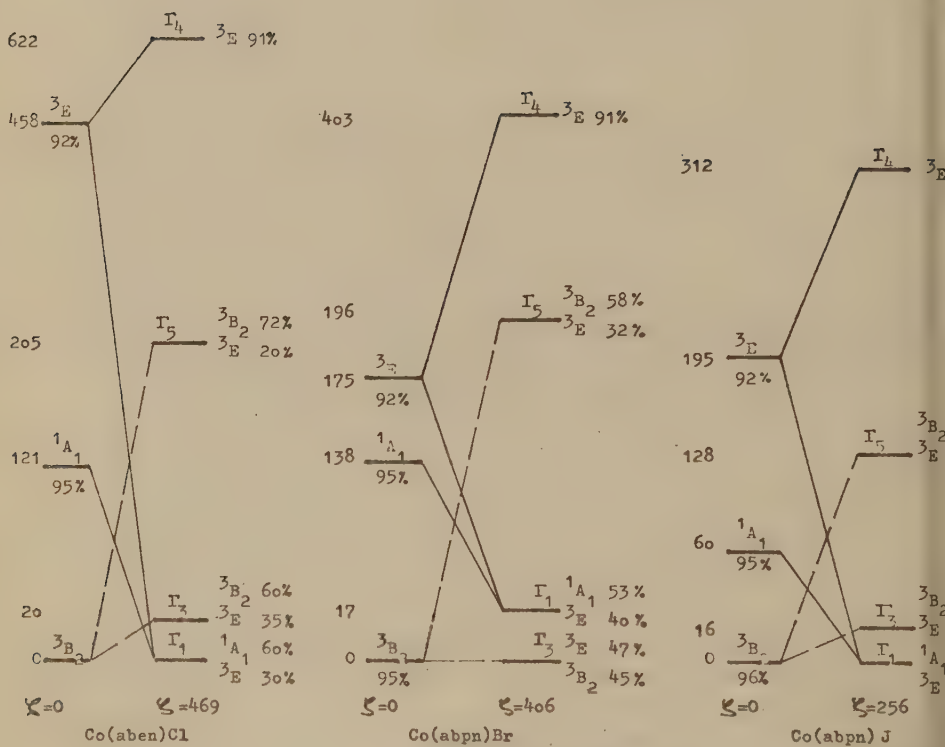


Abb. 16 Die tiefstliegenden Niveaus der untersuchten Systeme mit und ohne dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung



Abb. 17 a
Energiediagramm der tiefstliegenden Niveaus von $\text{Co}(\text{absc})\text{Cl}$ in Abhängigkeit von Dq

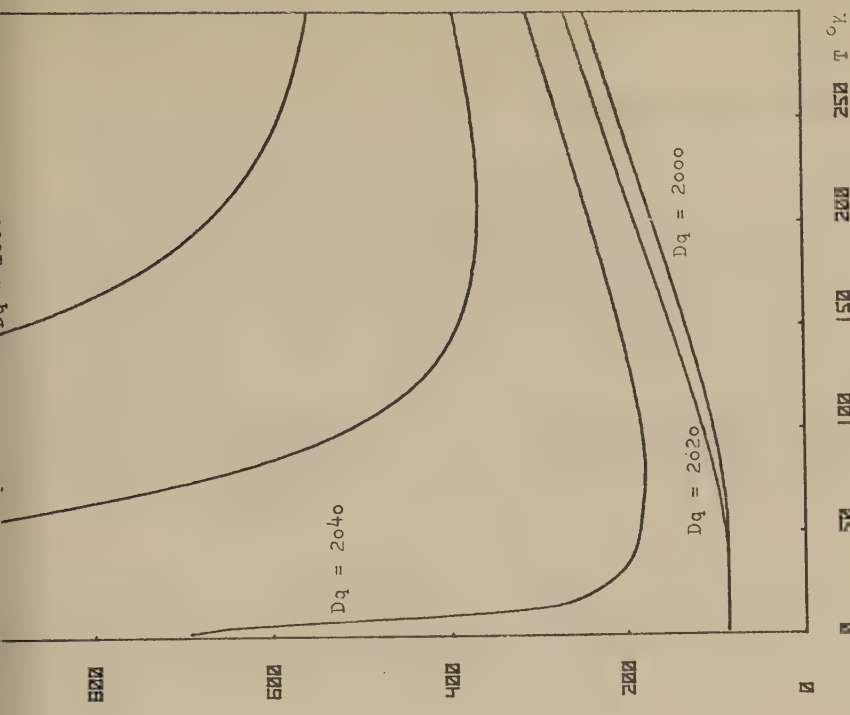


Abb. 17b
Einfluss der Lage der niedrigsten Niveaus auf den Temperaturverlauf von $1/\chi$

III C, 2c) Die Parameter

Die homologe Reihe $\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$ und $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$ bietet die Gelegenheit, die einzelnen Parameter untereinander zu vergleichen im Hinblick auf die Einflüsse der Liganden N, Cl, Br und J. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die äquatorialen Liganden (aben) und (abpn) bezüglich des Zentralions dieselben Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich nur durch eine Methylgruppe an der Diaminbrücke, und $\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$ und $\text{Co}(\text{abpn})\text{Cl}$ haben bei RT gleiches magnetisches Moment. (Weiteres Vergleichsmaterial existiert nicht.) In der Kristallfeldtheorie setzt sich der Wert für Dq aus den Einzelbeiträgen der Liganden zusammen. Für den Komplex MN_4X gilt, wenn N für Stickstoff und X für Cl, Br und J steht

$$\overline{Dq} = 1/6 (4Dq_N + Dq_X)$$

Der Parameter Dt ergibt sich in dieser Theorie als die Differenz der Dq -Werte des äquatorialen zum axialen Feld

$$Dt = 4/7 (Dq_{\text{äq}} - Dq_{\text{ax}})$$

Für den Komplex MN_4X ist $Dq_{\text{äq}} = Dq_N$ und $Dq_{\text{ax}} = 1/2 Dq_X$, somit ist

$$Dt = 4/7 (Dq_N - 1/2 Dq_X)$$

Die Einzelbeiträge der Liganden N, Cl, Br und J zu Dq berechnen sich dann aus den ermittelten Werten für Dq und Dt zu

$$Dq_N = \overline{Dq} + 7/12 Dt$$

$$Dq_X = 2\overline{Dq} - 7/3 Dt$$

und sind in Tabelle 5 zusammengefasst

Tabelle 5	$\overline{Dq}$	Dt	Dq_N	Dq_X	f_N	f_X	g
$\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$	2041	1034	2644	1669	1.27	0.80	2087
$\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$	2027	1058	2644	1585	1.27	0.76	2087
$\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$	2019	1070	2643	1541	1.27	0.74	1087

Das Ergebnis

$$Dq_N \gg Dq_{\text{Cl}} > Dq_{\text{Br}} > Dq_{\text{J}}$$

steht im Einklang mit der bekannten Spektrochemischen Reihe.

Zur Zerlegung der Dq-Werte nach Jørgensen in Ligandenbeiträge F und Beiträge des Zentralions g

$$Dq = f_{\text{Ligand}} \cdot g_{\text{Zentralion}}$$

Ist es notwendig, wenigstens einen f bzw. g-Wert als bekannt voranzusetzen. Mit $f_{\text{Cl}} = 0.8$ nach Jørgensen ist das berechnete $f_{\text{Br}} = 0.76$ identisch mit dem tabellierten Wert, während das berechnete $f_{\text{N}} = 1.27$ sehr nahe an dem Wert für NH_3 , $f_{\text{NH}_3} = 1.25$ liegt. Für Jod gibt Jørgensen keinen f-Wert an.

Der berechnete g-Wert für den quadratisch pyramidalen Komplex, $g = 2087$, liegt über dem g-Wert für oktaedrische Co(III) -Komplexe, $g = 1900$. Darin kommt die allgemeine Folge der Abhängigkeit der Dq-Werte von der Symmetrie der Umgebung zum Ausdruck, wobei gilt

$$Dq_{\text{quadratisch planar}} > Dq_{\text{Oktaeder}} > Dq_{\text{Tetraeder}}$$

(siehe auch III C, 1b) Ds ist nach Gerloch und Slade (1973) als Differenz der Cp-Werte der axialen und äquatorialen Liganden bestimmt. Für den Komplex MN_4X gilt

$$D_s = C_{\text{pN}} - 1/2 C_{\text{pX}}$$

wobei Cp ein Vielfaches α von Dq ist

$$D_s = \alpha_{\text{N}} D_{\text{qN}} - 1/2 \alpha_{\text{X}} D_{\text{qX}}$$

Setzt man α_{N} gleich dem Standardwert 2.0, so folgt

Tabelle 6	Ds	Dq _X	(Cp/Dq) _X	(Cp/Dq) _N
Co(aben)Cl	3293	1669	2.44	2.0
Co(abpn)Br	3230	1585	2.65	2.0
Co(abpn) J	3204	1541	2.76	2.0

Damit gehorcht die Reihe N, Cl, Br, J dem von Gerloch und Slade postulierten Prinzip der gegenläufigen Zunahme der Dq und Cp/Dq-Werte. Die Dq-Werte nehmen in der Reihe

$$D_{\text{qN}} > D_{\text{qCl}} > D_{\text{qBr}} > D_{\text{qJ}}$$

ab, während die Cp/Dq-Werte in derselben Reihenfolge zunehmen

$$(Cp/Dq)_{\text{N}} < (Cp/Dq)_{\text{Cl}} < (Cp/Dq)_{\text{Br}} < (Cp/Dq)_{\text{J}}$$

Will man das AO-Modell auf den Komplex MN_4X anwenden, so muss das Potential aus den Beiträgen von MX ($C_{\infty v}$) und MN_4 (D_{4h}) zusammengesetzt werden. Nach Gerloch ergeben sich die Einelektronenenergien zu

$$E(a_1) = e_{\sigma N} + e_{\sigma X} = 6Dq - 2Ds - 6Dt$$

$$E(b_1) = 3e_{\sigma N} = 6Dq + 2Ds - Dt$$

$$E(b_2) = 4e_{\pi N} = -4Dq + 2Ds - Dt$$

$$E(e) = 2e_{\pi N} + e_{\pi X} = -4Dq - Ds + 4Dt$$

Mit den bekannten Dq -, Ds - und Dt -Werten heissen die Energien $e_{\sigma N}$, $e_{\pi N}$, $e_{\sigma X}$ und $e_{\pi X}$ dann

$$e_{\sigma N} = 1/3 (6Dq + 2Ds - Dt)$$

$$e_{\pi N} = 1/4 (-4Dq + 2Ds - Dt)$$

$$e_{\sigma X} = 6Dq - 2Ds - 6Dt - e_{\sigma N}$$

$$e_{\pi X} = -4Dq - Ds + 4Dt - 2e_{\pi N}$$

Tabelle 7	$e_{\sigma N}$	$e_{\pi N}$	$e_{\sigma X}$	$e_{\pi X}$
Co(aben)Cl	5933	-653	-6477	-6015
Co(abpn)Br	5855	-677	-6501	-5753
Co(abpn)J	5817	-685	-6531	-5631

Die Fähigkeit der Liganden σ -Elektronen an der Bindung mit dem Zentralion zu beteiligen nimmt in Übereinstimmung mit den berechneten Werten von e_{σ} in der Reihe

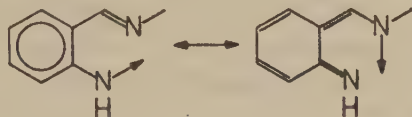
$$e_{\sigma N} \gg e_{\sigma Cl} > e_{\sigma Br} > e_{\sigma J}$$

ab. Dies steht auch im Einklang mit der fallenden Elektronegativität der Liganden. Dagegen wächst die Bereitschaft π -Orbitale an der Bindung zu beteiligen in der Weise

$$e_{\pi Cl} < e_{\pi Br} < e_{\pi J} \ll e_{\pi N}$$

Die Zunahme des π -Anteils von Cl zu J spiegelt die zunehmende Polarisierbarkeit der Elektronenhülle mit wachsendem Ionenradius wider.

Das entgegengesetzte Verhalten von σ - und π -Überlappung in der Reihe der Halogene wird bereits in McClure's zweidimensionaler Spektrochemischer Reihe dokumentiert (McClure 1961; Schmittke 1971). Der hohe π -Anteil des Stickstoffs erklärt sich dadurch, dass dieser an einem konjugierten System beteiligt ist und damit antibindende π -Orbitale zur Verfügung stehen.



Die Größen B , C , ξ und κ lassen sich nicht wie die Ligandenfeldparameter in die Beiträge der einzelnen Liganden zerlegen. Es ist deshalb streng genommen nicht möglich, analog zur Spektrochemischen Reihe der Liganden N, Cl, Br und J eine Nephelauxetische Serie aufzustellen. In diesen Parametern steckt die Summe der Einflüsse der Liganden. Dabei haben die einzelnen Beiträge wie Bindungslänge, Elektronegativität, Polarisierbarkeit und effektive Ladung untereinander entgegengesetzte Wirkung auf den nephelauxetischen Effekt. Die Einzelbeiträge von N, Cl, Br oder J können damit nicht diskutiert werden.

Tabelle 8	$\beta(B)$	$\beta(\xi)$	κ
Co(aben)Cl	0.61	0.81	0.50
Co(abpn)Br	0.61	0.70	0.72
Co(abpn)J	0.58	0.44	0.51

Trotzdem wird die Nephelauxetische Reihe $B_{Cl} > B_{Br} > B_J$ relativ gut wiedergegeben

$$B_{\text{Chloro-Komplex}} \geq B_{\text{Bromo-Komplex}} > B_{\text{Jodo-Komplex}}$$

$$\xi_{Cl-K} > \xi_{Br-K} > \xi_{J-K}$$

Das Ausnahmeverhalten von Co(abpn)Br, das sich im hohen magnetischen Moment bemerkbar macht, kommt in dem Stevens'schen Reduktionsfaktor κ zum Ausdruck. Dies scheint eine Folge der geschilderten gegen-

läufigen Tendenzen innerhalb der homologen Reihe zu sein. Zu beachten ist auch der Einfluss des inversen σ - und π -Bindungsverhaltens der Halogenidliganden. Generell lässt sich zwischen Nephelauxetischer Reihe und Stevens'schem Reduktionsfaktor nur schwer ein quantitativer Zusammenhang finden (Gerloch und Miller 1968). Der relativ kleine Wert für den Reduktionsfaktor k in $\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$ und $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$, sowie für die Spinbahn-Kopplungs-Konstante ζ in $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$ kann nach Gerloch und Miller u.a. dadurch erklärt werden, dass der Komplex MN_4X kein Inversionszentrum besitzt, und damit die geraden d-Orbitale mit den ungeraden p-Orbitalen des Metallions mischen können, wobei der Gesamtdrehimpuls zusätzlich reduziert wird. In tetraedrischen Nickel-Komplexen $[(\text{PPh}_3)_2\text{NiX}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, die ebenfalls kein Inversionszentrum besitzen, beobachten Figgis et al. (1966) $\beta(\zeta)$ -Werte von 0.41 und k -Werte von 0.55.

III C, 2d) Zusammenfassung

Ausgehend von einer quadratisch pyramidalen Struktur für die Komplexe $\text{Co}(\text{L}_4)\text{X}$, mit L_4 als vierzähligen Liganden und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und J , ist es gelungen, das magnetische Verhalten der Verbindungen vollständig wiederzugeben. Dabei zeigt sich, dass das ungewöhnliche Temperaturverhalten der Suszeptibilität von $\text{Co}(\text{aben})\text{Cl}$ nur dann erklärt werden kann, wenn am Grundzustand ein Spin-Singlett beteiligt ist und ein angeregter Triplettzustand energetisch so tief liegt ($< 20 \text{ cm}^{-1}$), dass er bereits bei tiefen Temperaturen thermisch besetzbar ist. Dieselben Verhältnisse gelten anscheinend für $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$, während für $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$, mit dem höchsten magnetischen Moment der drei Verbindungen, ein normales Spin-Triplett-Verhalten angenommen wird. Da der kritische Temperaturbereich unterhalb 100°K experimentell nicht untersucht ist, kann die Zuordnung nicht definitiv sein. Innerhalb der homologen Reihe $\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ lassen sich die einzelnen Parameter sinnvoll in die bekannten Schemata, wie Spektrochemische und Nephelauxetische Reihe, inverses $Dq - (Cp/Dq)$ -Verhalten, inverse σ -, π - Bindungseigenschaften einordnen.

Die einzelnen Tendenzen lassen sich wie folgt zusammenfassen
(K = Komplex)

$$\overline{Dq}_{Cl-K} > \overline{Dq}_{Br-K} > \overline{Dq}_{J-K}$$

$$Dt_{Cl-K} < Dt_{Br-K} < Dt_{J-K}$$

$$Ds_{Cl-K} > Ds_{Br-K} > Ds_{J-K}$$

$$B_{Cl-K} \geq B_{Br-K} > B_{J-K}$$

$$\leq_{Cl-K} > \leq_{Br-K} > \leq_{J-K}$$

$$Dq_N \gg Dq_{Cl} > Dq_{Br} > Dq_J$$

$$(Cp/Dq)_N < (Cp/Dq)_{Cl} < (Cp/Dq)_{Br} < (Cp/Dq)_J$$

$$e_{\sigma N} \gg e_{\sigma Cl} > e_{\sigma Br} > e_{\sigma J}$$

$$e_{\pi Cl} < e_{\pi Br} < e_{\pi J} \ll e_{\pi N}$$

III C, 3) Das Eisen(II)phthalocyanin

Das Phthalocyanin hat als präparativ leicht zugängliche Modells-
substanz für biologisch-enzymatische Porphyrin-Systeme grosse Bedeutung.
Es ist eine Fülle an experimentellem Material bekannt, sowohl für
reine Metall-pc-Komplexe als auch für deren Derivate. Besonderes
Interesse gilt dem Fepc, das die erste bekannte Verbindung des Fe(II)-
ions mit mittlerem Spin ist. Hauptsächlich untersucht wurden daran
das magnetische Verhalten und die Hyperfeinwechselwirkung in der
Mössbauer-Spektroskopie. Ausser einer erweiterten HMO (EHMO) Berech-
nung (Zerner et al. 1966) ist bislang keine theoretische Untersuchung
des Systems vorgenommen worden, so dass eine Interpretation der ex-
perimentellen Daten noch immer aussteht.

Nach einer vollständigen Röntgenstrukturuntersuchung von Robertson
(1937) ist pc planar gebaut und zeigt im Kristallverband nur geringe
Abweichung von idealer tetragonaler Symmetrie (Abb. 18). Beim Einbau
von Ni wird diese Abweichung etwas, aber nicht vollständig aufgehoben.

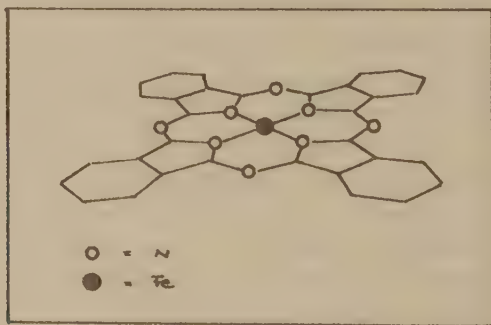


Abb. 18

Im Kristallgitter sind die planaren Moleküle entlang der monoklinen
b-Achse parallel zueinander angeordnet (Abb. 19). Fepc existiert in
mehreren polymorphen Formen, darunter sind die α - und β -Formen be-
sonders charakterisiert (Srivastava et al. 1974 und die darin ange-
gebenen Literaturverweise). In der stabilsten Form, der β -Form, sind
die Molekülebenen so angeordnet, dass die Stickstoffatome der nächsten
Nachbarn direkt über und unter dem Metallion sitzen, so dass das Fe
pseudooktaedrisch umgeben ist. In der α -Form nehmen die Stickstoffe

keine axialen Positionen ein.

Das magnetisch aussergewöhnliche Verhalten wurde erstmals 1935 festgestellt. Klemm und Klemm (1935) ermittelten ein magnetisches Moment von 3.96 BM bei Raumtemperatur. Lever (1965) zeigte, dass die magnetische Suszeptibilität zwischen 300 und 100 °K dem Curie-Weiss Gesetz gehorcht, und folgerte daraus, dass das magnetische Moment aus einem Spin-Triplett-Grundzustand mit erheblichem Bahnbeitrag resultiert. Dale et al. (1968 a) untersuchten den Tieftemperaturbereich der magnetischen Suszeptibilität und bestätigten das von Lever gemessene Curie-Weiss Verhalten. Ein Spin-Quintett Zustand wird ausgeschlossen, da

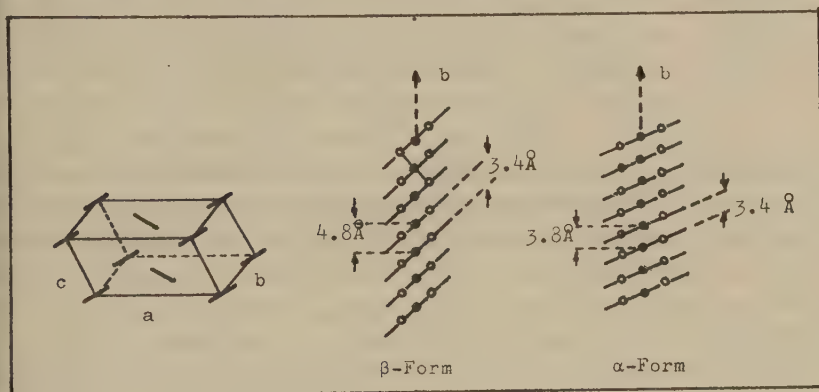


Abb. 19

die g-Parameter für das System unannehmbare Werte erfordern würde. Um Verunreinigungen durch Fe(III)-high-spin Ionen auszuschliessen, wurden die Messungen unter H_2 -Druck durchgeführt. Unter der Annahme eines $S=1$ Grundzustands ohne Bahnentartung errechnen Dale et al. (1968 a) aus der einfachen Van Vleck-Näherung für den Grundzustand $D=69.9$, $g_{||} = 1.93$ und $g_{\perp} = 2.86$. Barraclough et al. (1970 b) haben das mittlere magnetische Moment für den gesamten Temperaturbereich von 1.57 bis 296 °K und zusätzlich die magnetische Anisotropie zwischen 90 und 300 °K gemessen. Mit demselben Modell wie Dale, aber mit der Information aus der magnetischen Anisotropie berechnen sie $D = 64 \text{ cm}^{-1}$, $g_{||} = g_{\perp} = 2.74$. Das ungewöhnliche Ergebnis eines isotropen g-Tensors bei starker Anisotropie der Suszeptibilität wird

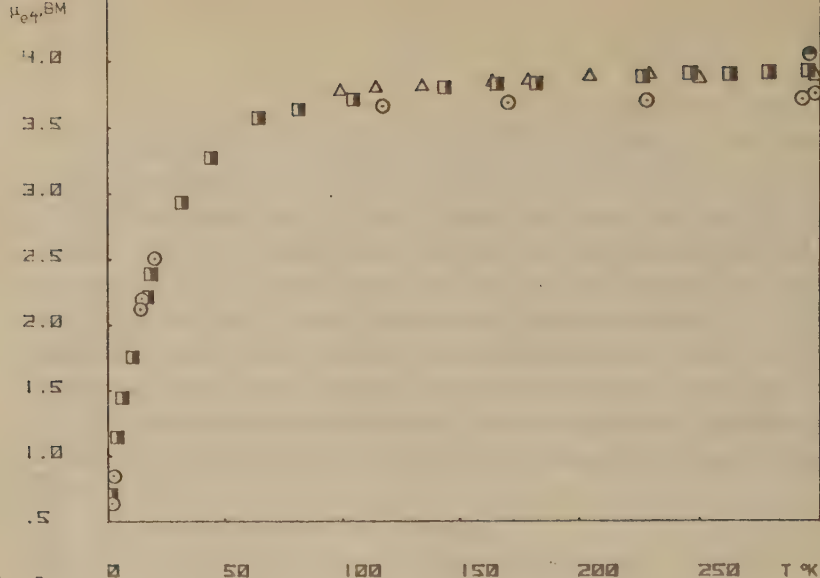


Abb. 20

Zusammenstellung der experimentellen Daten für die Temperaturabhängigkeit d
mittleren magnetischen Moments von FeCl₃; Dale et al.(1968 a) (○), Lever
(1965) (Δ), Barracough et al.(1970 b) (■), Klemm und Klemm(1935) (●).

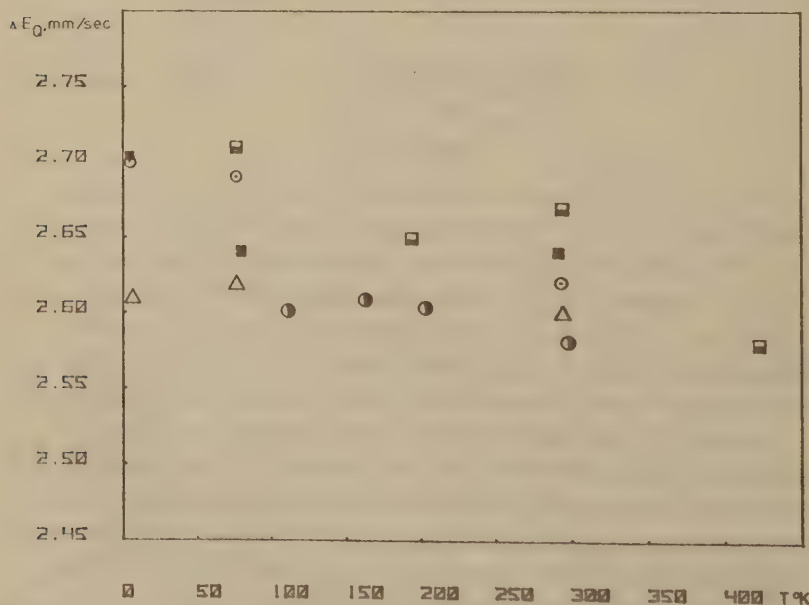


Abb. 21

Zusammenstellung der experimentellen Daten für die Temperaturabhängigkeit d
Quadrupolaufspaltung ΔE_Q für FeCl₃; Dale et al.(1968 b) (○), Taube et al.
(1969) (●), Hudson und Whitfield (1967) (■), Moss und Robinson(1968) (◻)
Deszi et al. (1969) (◼)

damit begründet, dass die magnetische Anisotropie vollständig aus der Nullfeldaufspaltung resultiert. Die grosse Nullfeldaufspaltung ist auch die Ursache dafür, dass die ESR-Untersuchungen kein Signal liefern (Ingram und Bennett 1955). In Abb. 20 sind die Ergebnisse der verschiedenen Messungen des mittleren magnetischen Moments verglichen.

Die ersten Mössbauer-Untersuchungen am Fepc unternahmen Hudson und Whitfield (1967). Die Quadrupolaufspaltung ist mit 2.71 mm/sec bei RT verhältnismässig gross. Aus der Temperaturunabhängigkeit zwischen 77 und 423 °K schliessen sie, dass keine tiefliegenden angeregten Zustände existieren, und bestätigen damit die Ergebnisse der magnetischen Messungen. Moss und Robinson (1968) verfeinerten die Messungen und stellten eine Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q bis 4.6 °K fest. Im selben Temperaturbereich haben Dale et al. (1968 b) die magnetische Hyperfeinwechselwirkung gemessen und bestimmten daraus das Vorzeichen des EFG zu $V_{zz} > 0$. In Untersuchungen von Fepc und dessen Derivaten bestätigten Taube et al. (1969) die Ergebnisse von Moss und Robinson. Auf der Grundlage einer LCAO-MO-Methode versuchten sie die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung halbquantitativ zu berechnen, mit einem Wert für den Parameter $2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle$ gleich 2.5 mm/sec. Unabhängig von Dale und Taube bestimmten Deszi et al. (1969) die Quadrupolaufspaltung bis 4.8 °K. Auf der Grundlage von Zerners EHMO-Berechnungen bestimmten sie den Proportionalitätsfaktor $2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle$ zu 2.75 mm/sec. Der Effekt von hohen Drucken (bis 175 kbar) auf die Elektronenstruktur von Fepc und dessen Derivate studierten Grenoble und Drickamer (1971) anhand der Mössbauer-Spektroskopie. Im Gegensatz zu verschiedenen Derivaten bleibt Fepc bei allen Drucken unverändert im Grundzustand mittleren Spins. Untersuchungen an der α - und β -Form des Fepc von Srivastava et al. (1974) gaben Anlass zu der Vermutung, dass der Asymmetrieparameter η des EFG ungleich Null ist. In einer kürzlich veröffentlichten, sehr sorgfältigen Studie der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung zeigte Dale (1974), dass es bezüglich der magnetischen Eigenschaften des Moleküls signifikante Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie geben muss. Gleichzeitig ordnete er allen drei elektronischen g-Werten einen bedeutend grösseren Betrag als 2.0 zu. Die verschiedenen Ergebnisse der Messungen der Quadrupolaufspaltung sind in Abb. 21 dargestellt.

Das Elektronenspektrum von Fepc und dessen Derivaten wurde von Dale (1969) zwischen 12 00 und 35 00 cm^{-1} untersucht. Im nicht substituierten Fepc treten zwei Banden bei 15 250 ($\epsilon = 74\,900$) und 30 400 cm^{-1} ($\epsilon = 6\,190$) auf. Die Lage der zweiten Bande ist abhängig, die der ersten aber unabhängig von der axialen Substitution des Komplexes. Die Zuordnung der CT-Banden des Fepc in Lösung untersuchten Stillman und Thomson (1974) mit Hilfe der spektroskopischen Methode des Magnetischen-Zirkular Dichroismus (MCD). Allein aus der Analyse des Spektrums konnten sie zeigen, dass der elektronische Grundzustand des Fepc ein 3A_2 -Term sein muss. Gleichzeitig ist diese Untersuchung der erste sichere Nachweis eines Fe(II)-Ions, das in Lösung einen Grundzustand mittleren Spins besitzt.

III C, 3a) Berechnungen und Ergebnisse

Als Information für die Ligandenfeldberechnungen der Elektronenkonfiguration des Fepc stehen aus dem Experiment zur Verfügung

- i) der Temperaturverlauf der mittleren magnetischen Suszeptibilität von 1.25 bis 296 °K, mit der daraus zu entnehmenden Nullfeldaufspaltung,
- ii) der Temperaturverlauf der magnetischen Hauptsuszeptibilitäten zwischen 100 und 300 °K,
- iii) der Temperaturverlauf der Quadrupolaufspaltung von 4.2 bis 423 °K, bzw. deren Temperaturunabhängigkeit,
- iv) das Vorzeichen des EFG, $V_{zz} > 0$, und indirekt
- v) das Fehlen eines ESR-Signals.

Die Elektronenspektren liefern hinsichtlich der d-Orbitalenergien keine Information.

Als Grundlage der Berechnungen dient der vollständige Ansatz der Ligandenfeldtheorie unter der Annahme tetragonaler Symmetrie. Die Parameter bzw. deren Reduktionsfaktoren wurden in demselben Bereich wie dem des Biuretato-Kobaltats(III) variiert. Als erstes Kriterium zur Einschränkung möglicher Parametersätze mit einem Spin-Triplett-Grundzustand diente das hohe magnetische Moment bei RT, die grosse Nullfeldaufspaltung, die Temperaturunabhängigkeit von ΔE_Q und insbesondere das Verhalten der magnetischen Anisotropie, $\mu_2 < \mu_1$. Die Aus-

sage $V_{zz} > 0$ aus dem Experiment kann zunächst nicht für die Beurteilung der Parametersysteme verwendet werden, da es prinzipiell keinen Tripletgrundzustand mit $q_{CF} > 0$ gibt. Die so in engere Auswahl gezogenen Systeme wurden mit Hilfe der oben beschriebenen 'curve-fitting' Prozedur untersucht, wobei der gesamte Temperaturbereich der mittleren Suszeptibilität als auch der magnetischen Hauptsuszeptibilitäten gleichzeitig berücksichtigt wurden.

Zunächst sei der Fall eines ${}^3A_2(a_1^2 b_2^2 e^2)$ -Grundterms betrachtet, wie ihn Stillman und Thomson anhand von MCD-Untersuchungen vorschlagen. Aus den Existenzdiagrammen für Grundzustände (Abb. 2a) ist ersichtlich, dass dieser 3A_2 -Term nur in einem sehr begrenzten Bereich Grundzustand sein kann. Die 'curve-fitting' Prozedur für die magnetische Suszeptibilität ist daher mit der zusätzlichen Bedingung versehen, die Parameter nur innerhalb der Grenzen eines 3A_2 -Grundzustandes zu variieren. Als Ergebnis erhält man einen exakt wiedergegebenen Temperaturverlauf des mittleren magnetischen Moments, sowie eine zwischen 5 und 400 °K temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung (Kurve 1 in Abb. 22). Der Temperaturverlauf der magnetischen Hauptsuszeptibilitäten kann dagegen nur qualitativ wiedergegeben werden, $\mu_{\parallel} < \mu_{\perp}$. Eine Angleichung der Hauptsuszeptibilitäten unter Verwendung eines anisotropen Stevens'schen Reduktionsfaktors ergibt keine wesentliche Verbesserung, zumal die mittlere Suszeptibilität stark von den experimentellen Werten abweicht (Kurve 2 in Abb. 22). Der Versuch, ohne Rücksicht auf die Darstellung des Grundzustandes, sowohl die mittlere Suszeptibilität als auch die Hauptsuszeptibilitäten mit den experimentellen Werten in Einklang zu bringen, führt zu einem ${}^3E(e^3 b_2^2 a_1)$ -Grundzustand (Kurve 3 in Abb. 22). Mit diesem Term kann auch die beobachtete Temperaturunabhängigkeit von ΔE_Q nachvollzogen werden. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse für die jeweiligen Systeme 1 - 3 zusammengestellt.

Tabelle 9

Kurve	Parameter						Grund-			
	B	C	ξ	Dq	Dt	Ds	κ_2	κ_1	zustand	
1	775	3100	296	1952	2070	5984	0.82	0.82	$3A_2$	
2	786	3144	246	1957	2347	5599	0.98	0.52	$3A_2$	
3	724	2896	326	1892	1512	3619	0.95	0.75	$3E$	
Die berechneten Grössen				(T=300 °K)				Wiedergabe der		
	$\bar{\mu}$	$\mu_{ }$	$\mu_{\perp}$	$g_{ }$	$g_{\perp}$	D	q_{CF}	Temp.Abhängigk.		
Kurve	[BM]	[BM]	[BM]			cm ⁻¹	mm/sec	$\bar{\mu}$	$\mu_{ }$ $\mu_{\perp}$ $\mu_{\perp}^{EQ}$	
1	3.96	2.86	4.40	1.86	2.78	76.6	-1.04	++	-- -- ++	
2	3.92	3.46	4.13	1.99	2.60	45.0	-0.99	-	+ + ++	
3	3.87	3.32	4.11	0.81	... ^{a)}	66.9	-0.81	++	+ + ++	
Exp. ^{b)}	3.89	3.61	4.02	2.74	2.74	64.0				
Spin-Multiplett des Grundzustands									Tiefster	
Kurve/Energie/Darst./Anteile der Terme in									Quintett	
1	0.	Γ_1	$3A_2(a_1^2 e^2 b_2^2)$	69%,	$5A_1(a_1^2 e^2 b_1 b_2)$	23%	815. $5A_1$			
	77.	Γ_5	$3A_2(\dots)$	71%,	$5A_1(\dots)$	23%				
2	0.	Γ_1	$3A_2(a_1^2 e^2 b_2^2)$	63%,	$5A_1(a_1 e^2 b_2 b_1)$	28%	599. $5A_1$			
	45.	Γ_5	$3A_2(\dots)$	63%,	$5A_1(\dots)$	35%				
	0.	Γ_3	$3E(e^3 a_1 b_2^2)$	77%,	$3E(e^3 a_1^2 b_2)$	13%,	$3B_2(e^4 a_1 b_1)$	5%		
	67.	Γ_5	$3E(\dots)$	71%,	$3E(\dots)$	13%				
3	101.	Γ_1	$3E(\dots)$	65%,	$3A_2(e^2 a_1^2 b_2^2)$	16%	2030. $5E$			
	103	Γ_4	$3E(\dots)$	82%,	$3E(e^3 a_1^2 b_2)$	14%				
	348	Γ_2	$3E(\dots)$	80%,	$3E(\dots)$	16%				

a) $g_{\perp}$ ist wegen starker Bahnmischungsanteile nicht nach dem Spin-Hamiltonian-Formalismus (77) berechenbar

b) Barraclough et al. (1970 b)

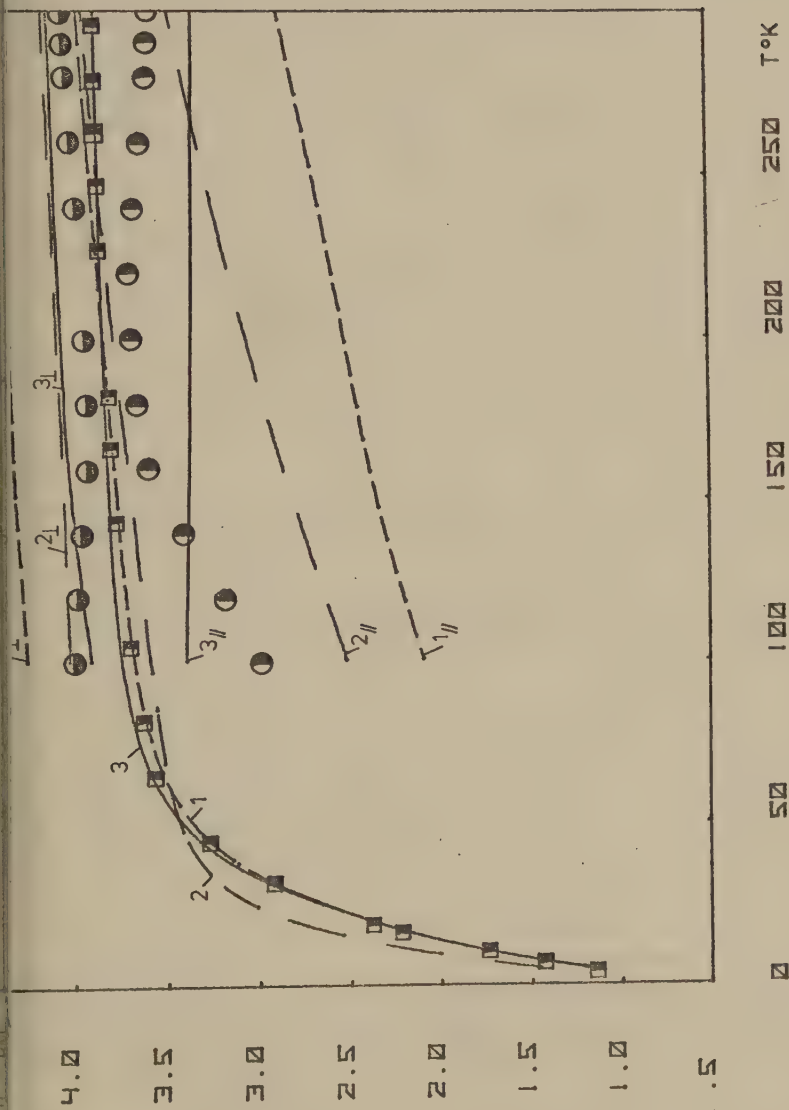


Abb. 22 Vergleich der experimentellen und berechneten Werte für das mittlere magnetische Moment von 5 bis 300 °K und der magnetischen Anisotropie von 100 bis 300 °K. Die Numerierung der Kurven bezieht sich auf die Terme in Tabelle 9. Die Indizes $\parallel$ und $\perp$ geben die Richtung des angelegten Magnetfelds an. Die experimentellen Werte sind entnommen aus Barzclough et al. (1970 b), $\bar{\mu} (\square), \mu_{||} (\circ), \mu_{\perp} (\ominus)$

III C, 3b) Diskussion

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, wie Grundzustände beschaffen sein müssen, die ein hohes effektives magnetisches Moment erzeugen. Dazu stehen zwei Mechanismen zur Verfügung. Beim 3E -Term resultiert das hohe magnetische Moment allein aus der nicht oder nur teilweise aufgehobenen Bahnentartung. Infolge der Spin-Bahn-Kopplung sind sämtliche Komponenten des Bahndrehimpulsmoments von ${}^3E(e^3a_1b_2^2)$ [$L_z = \pm 3, \pm 5$], ${}^3E(e^3a_1^2b_2)$ [$L_z = \pm 1, \pm 3$], ${}^3A_2(e^2a_1^2b_2^2)$ [$L_z = \pm 4$] und ${}^3B_2(e^4a_1b_2)$ [$L_z = \pm 2$] im Multipllett des Grundzustands vertreten. Das tiefstliegende Quintettniveau ${}^5E(e^3a_1b_2b_1)$ liegt 2030 cm^{-1} über dem 3E -Term und hat keinen direkten Anteil am Grundzustand. Der 3A_2 -Term dagegen ist naturgemäss nicht bahnentartet und verfügt auch über keine Mischungsanteile bahnentarteter Terme. Dagegen mischt der 3A_2 -Term über die Spin-Bahn-Kopplung bis zu 35% mit einem ${}^5A_1(e^2a_1^2b_2b_1)$. Dieser Quintett-Term nähert sich dem Grundzustand bis auf ca. 600 cm^{-1} .

In der Art der Berechnung der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ergibt sich für beide Grundzustände kein Unterschied. Der Beitrag des Ligandenfeldes ist für den 3A_2 und den 3E -Term -0.8 bzw. -1.0 in Einheiten von $2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle$. Dies entspricht nach Taube (1969) einem Wert von -1.8 bzw. -2.2 mm/sec . MO-Berechnungen von Zerner et al. (1966) ergeben für das Eisen(II)-Ion im Porphyrinring eine Elektronenverteilung von $3d^7 4s^{0.6} 4p^{0.4}$. Der daraus resultierende Bindungs-EFG-Anteil q_{MO} beträgt 3.8 mm/sec (Dale 1971). Der q_{MO} -Beitrag lässt sich auch über die Methode der partiellen Quadrupolaufspaltung abschätzen. Der mit pc ungefähr vergleichbare Ligand CN^- liefert einen Wert von $q_{MO} = 4 \times 0.95 = 3.8\text{ mm/sec}$ (Bancroft 1973). Zusammen mit dem Ligandenfeldbeitrag ergibt sich schliesslich für den 3A_2 - bzw. 3E -Term $\Delta E_Q = 1.6$ bzw. 2.0 mm/sec gegenüber dem experimentellen Wert von 2.60 mm/sec . Das Ergebnis, dass im Fepc der Anteil q_{MO} sehr viel grösser als der des q_{CF} ist, wird u.a. durch das Verhalten des diamagnetischen Pyridinadduktes Fepc(py)₂ gestützt. Die hohe Quadrupolaufspaltung der Verbindung, $\Delta E_Q(\text{Fepc(py)}_2) = +1.96\text{ mm/sec}$ bei 4.2°K (Dale et al. 1968 c) kommt allein durch den q_{MO} -Beitrag zustande, da der ionische Beitrag zu ΔE_Q sich zu Null ergibt. Aus sorgfältigen Studien der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung schliesst Dale (1974), dass die Hauptachse der magnetischen Suszepti-

ilität nicht kollinear mit der Hauptachse des Moleküls ist. Die damit verbundene Störung der axialen Symmetrie mag ohne Auswirkungen bleiben, solange nur das mittlere magnetische Moment betrachtet wird. Tatsächlich lässt sich der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität sowohl mit dem 3A_2 - als auch mit dem 3E -Term vernünftig wiedergeben. Die Zuordnung der Hauptsuszeptibilitäten $\chi_{\parallel}$ und $\chi_{\perp}$ erscheint jedoch problematisch, da Barraclough et al. (1970 b) die Bezeichnungen $\parallel$ und $\perp$ auf die Molekülebene beziehen, während in den Ligandenfeldberechnungen sich 'parallel' und 'senkrecht' nur auf die Hauptquantisierungsachse beziehen kann. Solange keine exakte Korrelation zwischen beiden Bezugssystemen vorliegt, können keine zuverlässigen Aussagen über die magnetische Anisotropie gemacht werden. Dass beide Bezugachsen erheblich voneinander abweichen müssen, zeigen die Ergebnisse, in denen keine hinreichende Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden konnte. Weiterhin lassen sich für den 3E -Grundzustand $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ aus dem Spin-Hamiltonian-Formalismus nicht berechnen (imaginäre Ergebnisse), solange keine Annahme einer rhombischen Verzerrung gemacht wird. Aus Dales Untersuchungen (1974) müssen aber die g -Werte erheblich grösser sein als 2.0. Dies bestätigt auch der Fit von Barraclough et al. (1970 b), der $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2,74$ direkt aus dem Temperaturverlauf der magnetischen Hauptsuszeptibilitäten ergibt. Im übrigen gilt auch hier, dass die Achsen der gemessenen und berechneten Werte nicht zusammenfallen.

Untersucht man die Parameter der drei möglichen Grundzustände nach den Vorstellungen der Kristallfeldtheorie so ergeben sich $\overline{Dq}$ und Dt aus dem Zusammenwirken von $Dq_{\text{äquatorial}} = Dq_{pc}$ und Dq_{axial} , was den Einfluss der axialständigen Stickstoffatome in den Nachbarmolekülebenen in Rechnung stellen soll.

$$\overline{Dq} = 1/6 (4Dq_{pc} + 2Dq_{ax})$$

$$Dt = 4/7 (Dq_{pc} - Dq_{ax})$$

Der Parameter Cp wird in erster Näherung gleich Ds gesetzt. In Tabelle 10 sind die Werte für Dq_{pc} , Dq_{ax} , (Cp/Dq) , sowie die nephelauxetischen Faktoren $\beta(B)$ und $\beta(\zeta)$ zusammengestellt.

Tabelle 10

Term	Dq_{pc}	Dq_{ax}	(Cp/Dq)	$\beta(B)$	$\beta(\zeta)$
1 3A_2	3160	-463	1.89	0.85	0.70
2 3A_2	3326	-781	1.68	0.86	0.59
3 3E	2774	128	1.30	0.79	0.78

Verglichen mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($Dq = 3140 \text{ cm}^{-1}$) liegen die Dq -Werte für pc für alle drei Systeme in einem sinnvollen Bereich, wenngleich die Werte für die 3A_2 -Terme sehr hoch erscheinen. Der Einfluss der angrenzenden Moleküle, so wie er über Dq_{ax} abgeschätzt wird, wird nur vom 3E -Term vernünftig wiedergegeben. Demnach beträgt die Wechselwirkung mit den Nachbarionen ca. 5% von derjenigen in der pc-Ebene. Im 3A_2 -System sind dies bis zu 25%. Gleichzeitig zeigt das negative Vorzeichen an, dass die axialen Liganden abschwächend auf die planaren Liganden wirken sollen. Dieser Sachverhalt ist nur schwer zu deuten. Die AOM-Parameter sind in Molekülen der Art MX_4 doppelt bestimmt,

$$\begin{aligned}
 \text{a) } e_{\sigma} &= 1/2(4Ds + 5Dt) \\
 e_{\pi} &= 1/2(3Ds - 5Dt) \\
 \text{b) } e_{\sigma} &= 1/7(10Dq + 14 Cp) \\
 e_{\pi} &= -1/14(20Dq - 21Cp)
 \end{aligned}$$

Für die drei Grundzustände ergeben sich die AOM-Parameter nach der Methode a) und b) zu

Tabelle 11

Term	$e_{\sigma}(a)$	$e_{\pi}(a)$	$e_{\sigma}(b)$	$e_{\pi}(b)$
1 3A_2	17143	3801	16151	4793
2 3A_2	17066	2531	15392	4205
3 3E	11018	1649	11292	1374

Auch hier kann eine vernünftige Übereinstimmung nur für den 3E -Term erzielt werden.

Der von Stillman und Thomson (1974) aufgrund von MCD-Untersuchungen vorgeschlagene 3A_2 -Grundterm zeigt in der vorliegenden Analyse eine Reihe von Unzulänglichkeiten. Da der 3A_2 -Term naturgewäss über keine Bahnentartung verfügt, die zu dem hohen gemessenen magnetischen Moment führen könnte, muss ein Quintett-Term bis zu 35% am Grundzustand beteiligt werden. Ein solch hoher Quintett-Anteil müsste im Mössbauer-spektrum zu erkennen sein. Der reine Quintett-Term liegt bereits bei 600 cm^{-1} und hat damit, bezogen auf den Tripletgrundzustand eine Besetzungswahrscheinlichkeit bei RT von etwa 11%. Das Mössbauerspektrum zeigt aber zwischen 4.6 und 492°K nur ein einziges Dublett. Weiterhin schneidet der berechnete Wert für die Quadrupolaufspaltung, $\Delta E_Q = 1.6\text{ mm/sec}$ gegenüber dem Experiment, $\Delta E_Q = 2.6\text{ mm/sec}$, schlechter ab als $\Delta E_Q = 2.0\text{ mm/sec}$ für den 3E -Term. In der Kristallfeldtheorie lassen sich die hohen Dt-Parameter nur erklären, wenn den axialständigen Stickstoffatomen der Nachbarmolekeln ein nicht zu interpretierendes negatives Dq zugeschrieben wird. Zwar ist gerade pc durch sein ausgedehntes π -System ein Ligand mit besonders ausgeprägtem kovalentem Bindungsverhalten, so dass die Kristallfeldtheorie nur eingeschränkt Gültigkeit hat. Jedoch zeigen sich auch im AO-Modell für die 3A_2 -Terme Unstimmigkeiten bezüglich der doppelt bestimmten Parameter e_σ und e_π .

Barracrough et al. (1970 b) schlägt bei der Untersuchung der magnetischen Anisotropie einen 3B_2 -Grundzustand vor. Die zugrundegelegte Konfiguration ($d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy} d_{z^2}$) ist das Produkt einer Plausibilitätsbetrachtung, die nichts anderes fordert, als einen Tripletgrundzustand ohne Bahnentartung. Das angegebene Termschema entbehrt jeglicher qualitativer und quantitativer Berechnung. Infolge der fehlenden Bahnentartung scheidet ein 3B_2 -Term u.a. aus denselben Gründen wie ein 3A_2 -Term als Grundzustand des Fepc-Systems aus. Der hier vorgeschlagene 3E -Grundzustand ist das Ergebnis einer 'curve-fitting' Prozedur innerhalb vollständiger Ligandenfeldberechnungen für das mittlere magnetische Moment als auch für die magnetischen Hauptsuszeptibilitäten. Die auf diese Weise unabhängig von jeglichen Annahmen erhaltene Konfiguration $^3E(e^3 a_1 b_2^2)$ ist identisch mit der, die Zerner et al. (1966) aufgrund von Erweiterten-Hückel-Berechnungen für Fepc vorschlägt. Dieser 3E -Grundzustand ist nach Dale (1974) auch der einzige unter den möglichen Tripletgrundzustandskonfigurationen, der hinsichtlich der Quadrupolaufspaltung sinnvolle Ergebnisse liefert.

III C, 3 c) Zusammenfassung

Fepc ist eine beliebte Modells substanz für biologische Enzymsysteme und in der Koordinationschemie Modell für das Studium der Einflüsse axialer Substituenten. Gleichzeitig ist Fepc die erste Verbindung der Konfiguration d^6 mit einem Grundzustand mittleren Spins. Für Fepc und dessen Derivate ist ein umfangreiches experimentelles Material zusammengetragen, wie eine vollständige Röntgenstrukturanalyse, Messungen der Hauptsuszeptibilitäten und des mittleren magnetischen Moments über den gesamten Temperaturbereich, MCD-Untersuchungen, Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltung in der Mössbauer-Spektroskopie, magnetische Hyperfeinwechselwirkung, Bestimmung des Vorzeichens des EFG, sowie Untersuchungen unter hohen Drucken. Als theoretische Grundlage zur Interpretation der Messungen dienten die aus der EHMO-Berechnung für Porphyrin-Systeme abgeleiteten Ergebnisse. Barracrough et al. (1970 b) schlägt rein qualitativ einen 3B_2 -Grundzustand vor, Stillman und Thomson (1974) ordnen aufgrund von MCD-Untersuchungen der CT-Banden dem Fepc einen 3A_2 -Grundzustand zu. Es ist jedoch anzumerken, dass die den MCD-Untersuchungen zugrundeliegende Theorie unter den von Stillman und Thomson betrachteten Vereinfachungen nicht unbedingt zuverlässige Aussagen liefern muss.

Unter der Annahme tetragonaler Symmetrie für das planare Fepc wurde mit einem vollständigen Ansatz der Ligandenfeldtheorie der Temperaturverlauf der magnetischen Daten verfolgt. Eine Auslese unter den möglichen Grundzuständen ist dabei qualitativ schon durch die Bedingung der magnetischen Anisotropie, $\mu_{\parallel} < \mu_{\perp}$, gegeben. Als einziger Grundzustand erweist sich der $^3E(e^3 a_1 b_2^2)$ -Term als mit allen experimentellen Bedingungen vereinbar. Das hohe magnetische Moment, 3.9 BM, resultiert allein aus der nicht vollständig aufgehobenen Bahnentartung. Damit kann auf eine Beimischung eines Quintett-Terms verzichtet werden, die durch Mössbauerdaten verboten ist. Die empirisch bestimmte Nullfeldaufspaltung von 64 cm^{-1} wird bestätigt. Der g-Tensor, sowie die magnetische Anisotropie lassen sich unter der Annahme einer tetragonalen Symmetrie nicht vernünftig wiedergeben und weisen auf die, durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung festgestellte rhombische Störung hin. Die Quadrupolaufspaltung ergibt sich hauptsächlich aus dem kovalenten Bindungsanteil $|q_{MO}| \approx |2q_{OF}|$, und wird durch Untersu-

nungen der Einflüsse von Triplett-Konfigurationen auf die Quadru-
polaufspaltung von Dale (1974) gerechtfertigt. Das Ergebnis steht
im Einklang mit dem von Zerner et al. (1966) angenommenen Grundzu-
stand ${}^3E(e^3a_1b_2^2)$ für Fe³⁺.
Die Ligandenfelduntersuchung liefert damit das Pendant zur MO-Berech-
nung und bestätigt die bisherigen zahlreichen Interpretationen ex-
perimenteller Ergebnisse auf Grund der MO-Theorie.

III C, 4) Gemischte Eisen(II)phenanthrolin-Komplexe

Die sechsfach koordinierten gemischten Eisen(II)-Phenanthrolin-Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ zeigen eine Reihe interessanter magnetischer Eigenschaften. Durch die Ligandenfeldstärke des Phenanthrolins in der Nähe des Crossovers ${}^5\text{T}_2 \rightleftharpoons {}^1\text{A}_1$ können über die Liganden X high-spin und low-spin Komplexe, Komplexe mit Spingleichgewichten und intermediate-spin Systeme erzeugt werden. $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Verbindungen mit den Liganden $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{HCOO}$ und CH_3COO sind high-spin Komplexe (König et al. 1967), solche mit $\text{X} = \text{CN}, \text{CNO}, \text{NO}_2$ und $(\text{phen})/2$ sind low-spin-Verbindungen (Schilt 1960; Beck und Schuierer 1962; Madeja 1965; Irving und Mellor 1962). Dazwischen liegen die Systeme mit Spin-Gleichgewichten ${}^5\text{T}_2 \rightleftharpoons {}^1\text{A}_1$, wenn $\text{X} = \text{NCS}, \text{NCSe}$ ist (König und Madeja 1967). Aufgrund ihres magnetischen Verhaltens wurde die Reihe $\text{X}_2 = \text{F}_2, \text{Oxalat (ox) und Malonat (mal)}$ den Spin-Triplett Verbindungen zugeordnet. Die analoge Reihe mit 2,2'-Dipyridyl (bipy) als α -Diimin-Ligand ist ebenfalls bekannt (König und Madeja 1968). Die magnetische Suzeptibilität dieser Verbindungen ist bis 1.0°K gemessen. Zwischen 300 und 15°K ist das magnetische Moment nahezu temperaturunabhängig (König et al. 1973 b). Eine Analyse des Temperaturverlaufs ergibt kleine Werte für die Nullfeldaufspaltung D, sowie relativ grosse g-Werte. Alle drei Verbindungen liefern Absorptionssignale im ESR-Spektrum (Abb. 23). Mössbauer-Spektren sind zwischen 298 und 4.2°K aufgenommen und zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Die Isomerieverschiebung liegt innerhalb der üblichen Größenordnung, während die Quadrupolaufspaltung für einen Triplettgrundterm ungewöhnlich klein ist. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Röntgenstrukturanalysen (König und Madeja 1968) ergeben eine triklinische Gittersymmetrie, Fe-O, Fe-F Schwingungsbanden im IR-Bereich deuten auf eine cis-Anordnung der Liganden. Die Umgebung des Eisens innerhalb seiner nächsten Nachbarn entspricht der Symmetrie C_{2v} . Die starke Verzerrung erklärt, dass zwischen 5000 und 9000 cm^{-1} keine Absorptionsbanden registriert werden. Beim Oxalat- bzw. Malonat-Komplex findet man Übergänge bei $11\,620$ und $11\,900 \text{ cm}^{-1}$.

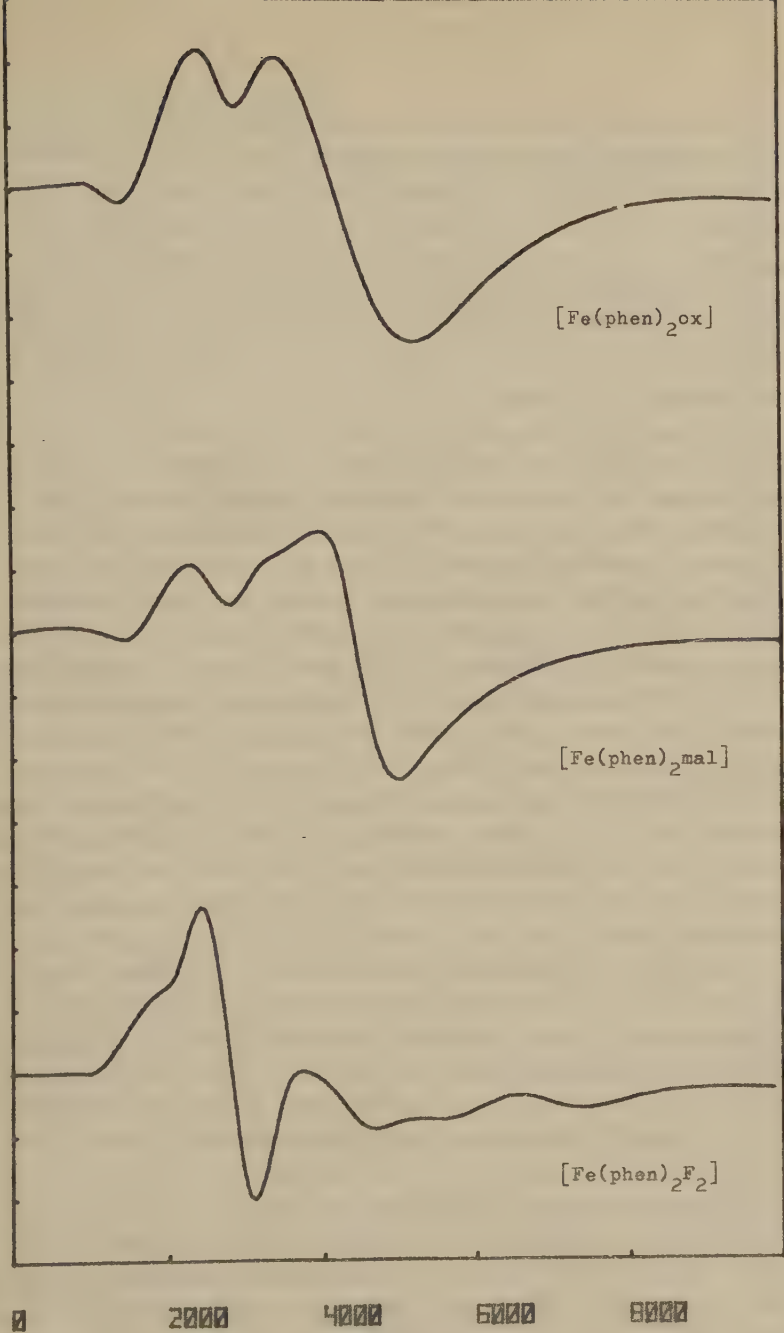


Abb. 23

ESR-Absorptionen der genannten Verbindungen zwischen 0 und 10 000 Gauss. Die Intensitäten sind in einem willkürlichen Massstab aufgetragen.

Tabelle 12

	μ_{eff}^{298}	μ_{eff}^{15}	$\mu_{\text{eff}}^{1.0}$	θ	D	g	ΔE_Q	I.S.
$\text{Fe(phen)}_2\text{ox}$	3.76	3.74	2.65	-20	2-3	2.63	0.23	0.31
$\text{Fe(phen)}_2\text{mal}$	3.87	3.86	2.62	-12	1-2	2.74	0.23	0.33
$\text{Fe(phen)}_2\text{F}_2$	5.20	5.23	3.71	-15	2-3	3.72	0.24	0.32

III C, 4a) Berechnungen und Ergebnisse

Die Existenz von Tripletgrundzuständen setzt in den meisten Fällen eine starke Verzerrung der oktaedrischen Umgebung voraus. Insofern ist die Verbindungsreihe $[\text{Fe(phen)}_2\text{X}_2]$ mit $\text{X}_2 = \text{ox}, \text{mal}, \text{F}_2$ allein durch das sechsfach koordinierte Zentralion eine Ausnahme. Weiterhin ungewöhnlich ist die für Tripletverbindungen kleine Quadrupolaufspaltung von ungefähr 0.23 mm/sec. Die erste Bedingung, die damit an die Ligandenfeldberechnungen gestellt wird, ist die, dass der ionische als auch der kovalente Beitrag zum EFG verschwindend klein sein soll, $q_{\text{CF}} \cong q_{\text{MO}} \cong 0$, wenn man von Gittereffekten absehen will. Die Annahme, dass beide Beträge sich gegenseitig aufheben sollen, $q_{\text{CF}} \cong -q_{\text{MO}}$, erscheint nicht sinnvoll, da dies unverändert im gleichen Ausmass für sämtliche Liganden dieser und der analogen (bipy)-Reihe gelten müsste. Der einzige unter den Triplet-Termen, der keinen Beitrag zur Quadrupolaufspaltung liefert, ist der ${}^3\text{A}_2$ -Term ($e^4 b_1 b_2$), $q_{\text{CF}}({}^3\text{A}_2) = 0$. Solange das Verhältnis $|\text{Ds}/\text{Dt}| < 1.5$ gilt, ist dieser Term gerade Grundzustand im Bereich der für Fe-phen charakteristischen Ligandenfeldstärke, $\text{Dq} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 1a und 7a). Im Gegensatz zu den anderen betrachteten Spin-Triplett Systemen liegt dieser ${}^3\text{A}_2$ -Grundzustand bei negativem Dt. Einfache Kristallfeldüberlegungen zeigen, dass gerade negative Werte von Dt mit einer Sechserkoordination und cis-ständigen Liganden vereinbar sind.

Die zweite Forderung an den Grundzustand ist, dass die Nullfeldaufspaltung D klein sein sollte, $\text{D} \approx 1 - 3 \text{ cm}^{-1}$. Der Existenzbereich des ${}^3\text{A}_2$ -Terms ist bei Variation von Dq durch die anschliessenden Singlett- und Quintettgebiete begrenzt. Bei Änderung von Ds und Dt wird schliesslich der ${}^3\text{A}_2$ -Term von einem ${}^3\text{E}$ -Term abgelöst, sobald $|\text{Ds}/\text{Dt}| > 1.5$ ist (König und Schnakig 1973 d). Der Variationsbereich der Parameter ist damit stark eingeschränkt. Systematische Untersuchungen an

diesem ${}^3A_2(e^4b_2b_1)$ Term zeigen, dass die Nullfeldauspaltung gewöhnlich im Bereich von ca. 70 cm^{-1} liegt. Unter atypischen Bedingungen, $C/B = 3$, $Dq < 500\text{ cm}^{-1}$ kann eine Nullfeldaufspaltung $D < 10\text{ cm}^{-1}$ erreicht werden. Damit ist aber die dritte Bedingung, $\mu_{\text{eff}} = 3.9\text{ BM}$ noch nicht erfüllt. Das magnetische Moment des 3A_2 -Terms liegt infolge des fehlenden Bahnbeitrags in der Nähe des reinen Spinwerts von 2.87 BM . Eine Anhebung des Moments durch Beimischung eines darüberliegenden Quintett-Terms gelingt nur bis zu einem gewissen Teil. Eine stärkere Beimischung erfordert einen solch geringen Abstand des Quintetts vom Grundterm, dass dieser bereits thermisch besetzt werden kann und sich ein Spin-Gleichgewicht einstellt. Im Temperaturverlauf des magnetischen Moments zeigt sich dabei die charakteristische Unstetigkeit. Die magnetische Suszeptibilität gehorcht in diesem Fall nicht mehr dem Curie-Weiss Gesetz, im Widerspruch zum Experiment. Der ${}^3A_2(e^4b_2b_1)$ -Zustand scheidet damit als möglicher Grundzustand des Systems aus. Der Versuch, allein das hohe magnetische Moment zu fitten, führt zu einem ${}^3E(e^3b_2^2b_1)$. Der Betrag des magnetischen Moments sowie die Temperaturabhängigkeit kann zu einem gewissen Teil bestätigt werden. Der kleine D-Wert von $1-3\text{ cm}^{-1}$ ist aber nur mit einer Spin-Bahn-Kopplungs-Konstanten in der Grösse unter 100 cm^{-1} ($\beta(\zeta) < 0.24$) zu erreichen. Weiterhin ist der rhombische Beitrag des 3E zum EFG wesentlich grösser Null, $Q_{\text{CF}}({}^3E) \approx 1.3 \cdot 2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle$, was einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 4.0 mm/sec oder grösser entspricht. Ein Ausgleich dieses Beitrags zu ΔE_Q durch Litter- oder Kovalenzbeiträge scheint in dieser Grösse ausgeschlossen. Damit scheidet auch der ${}^3E(e^3b_2^2b_1)$ -Term als möglicher Grundzustand aus. Ein Ausweichen auf andere Grundzustände wie ${}^3A_2(e^2b_2^2b_1^1)$, ${}^3E(e^3b_2^2a_1)$, ${}^3B_2(e^2a_1^2b_1^2)$ usw. ist allein deshalb nicht möglich, weil dann der Bereich für die Ligandenfeldstärken der Fe-phen Systems allzuweit verlassen wird (Abb. 1a - 3a). Zum anderen ist die Bedingung $\Delta E_Q = 0$ nicht erfüllt, und mit Ausnahme der 3E -Terme kann $\mu_{\text{eff}} \approx 4\text{ BM}$ nicht verifiziert werden. Damit scheint das Ligandenfeldmodell der Konfiguration d^6 in tetragonaler Symmetrie nicht geeignet zu sein, das Verhalten der $\text{Fe(phen)}_2\text{X}_2$ -Komplexe zu beschreiben. Eine Ausdehnung der Untersuchung auf rhombische Symmetrie führt zu keiner Verbesserung, was allein qualitativ gezeigt werden kann.

Erste Anzeichen einer Abweichung vom normalen $d^6 S=1$ Spin-Verhalten zeigte die paramagnetische Hyperfeinwechselwirkung in den Mössbauerpektren (König et al. 1973 b). Bei hohen Magnetfeldstärken wird das Hyperfeinspektrum des Triplett-Terms, das vom Collins-Typ ist (Collins

und Travis 1967) von einem zweiten Spektrum überlagert, dessen Herkunft ungewiss ist. Dieses zweite Spektrum wurde zunächst einem internen Magnetfeld zugeschrieben. Der in jüngster Zeit gemachte Versuch, die Quadrupolaufspaltung bei $H = 0$ mit Lorentzkurven zu fitten, gelang nicht mit der gewohnten Präzision. Es fiel auf, dass die Spektren am Fuss stark verbreitert waren, so wie das bei Eisen(III)-relaxationspektren der Fall ist. Daraufhin wurde das Spektrum für die magnetische Hyperfeinstruktur über einen grösseren Geschwindigkeitsbereich aufgenommen. Die neuesten Ergebnisse (König und Ritter 1975) zeigen deutlich die Überlagerung mit einem Relaxationsspektrum von high-spin Eisen(III) mit weit vom Zentrum entfernten äusseren Banden. Damit ist das bisher nicht verstandene zweite Spektrum als Bestandteil eines Sextetts zu verstehen. In Verbindung mit den magnetischen Daten kann das ursprüngliche Quadrupoldublett jetzt einem Spin-Singlett zugewiesen werden, wodurch die geringe Aufspaltung erklärt wäre. Die $\text{Fe(phen)}_2\text{X}_2$ Systeme müssten dann als Kombination von high-spin Eisen(III) und low-spin Eisen(II) gedeutet werden. Ob das Eisen(III) dabei eine Verunreinigung infolge partieller Zersetzung der Verbindung darstellt, oder ob die zugrundegelegte Stöchiometrie unrichtig ist, wird sich erst nach weiteren Untersuchungen klären lassen. Damit ist jedenfalls einzusehen, weshalb Ligandenfeldberechnungen innerhalb des d^6 -Systems scheitern mussten.

III C, 4b) Diskussion

wie oben angedeutet, wird der Sachverhalt allein durch die jüngsten Ergebnisse nicht klarer. Zwar kann dadurch die geringe Quadrupolaufspaltung im Mössbauerspektrum erklärt werden. Durch die Überlagerung mit dem Fe(III)-Spektrum sollte sich aber eine Asymmetrie des Dubletts zeigen, die nicht beobachtet wird. Die Konstanz der magnetischen Momente zeitlich weit auseinanderliegender Messungen (König und Madeja 1968, König et al. 1973 b) zeigt, dass der Fe(III)-Anteil wahrscheinlich kein Oxidationsprodukt ist, sondern dass Fe(III)- und Fe(II)-Ionen ein festes stöchiometrisches Verhältnis bilden. Damit erklärt sich zwar das ungewöhnliche magnetische Moment, indem χ_m sowohl auf das diamagnetische Eisen(II) als auch auf das high-spin Eisen(III) gleichermaßen bezogen wurde. Andererseits lassen die Ergebnisse der

chemischen Analyse dem stöchiometrischen Verhältnis keinen allzu grossen Spielraum. Schliesslich ist zu beachten, dass die Komplexe Nichtelektrolyte sind, was nahezu unvereinbar mit der Koexistenz der Ionen Fe(II) und Fe(III) ist. Der neue Tatbestand liefert auch keine Erklärung für das Zustandekommen der ESR-Signale. Low-spin-Eisen(II) liefert naturgemäss keine Signale, während typische high-spin-Eisen(III)-Spektren keine Ähnlichkeit mit den in Abb. 23 wiedergegebenen gemessenen Absorptionen zeigen. Die Verhältnisse in den $\text{Fe(phen)}_2\text{X}_2^-$ Komplexen erscheinen damit zur Zeit noch unübersichtlicher, so dass vor einer abschliessenden Beurteilung die Ergebnisse weiterer Untersuchungen abgewartet werden müssen.

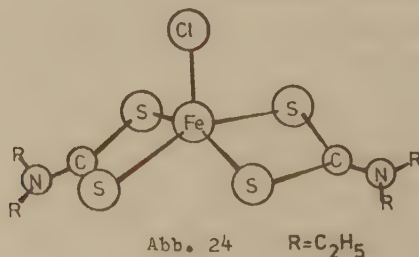
III C, 4c) Zusammenfassung

Die Reihe der Komplexe $\text{Fe(diimin)}_2\text{X}_2$, diimin = bipy, phen und $\text{X}_2 = \text{ox, mal, F}_2$ zeigt eine Anzahl ungewöhnlicher Eigenschaften. Trotz Sechsfachkoordination haben die Verbindungen ein magnetisches Moment, das einem mittleren Spin $S=1$ entspricht; $\mu_{\text{eff}} = \text{ca. } 4 \text{ BM}$ (mit Ausnahme von 5.2 BM für $\text{X} = \text{F}$). Die Quadrupolaufspaltung ist demgegenüber für einen Spin-Triplett-Grundzustand sehr klein. Alle Komplexe liefern Absorptionssignale im ESR-Spektrum. Versuche, die Eigenschaften der Verbindungen mit einem System von sechs d-Elektronen in tetragonaler Symmetrie zu beschreiben, schlugen fehl. Der zunächst aussichtsreiche $^3\text{A}_2$ -Term, dessen verschwindender Beitrag zum EFG die kleine Quadrupolaufspaltung erklären würde, kann die magnetischen Daten nicht befriedigend wiedergeben. Neue Mössbaueruntersuchungen zeigen, dass der Ligandenfeldansatz unter der Annahme der Konfiguration d^6 ohne Erfolg bleiben musste, da das System sowohl Eisen(II) (low-spin) als auch Eisen(III) (high-spin) -Ionen enthält. Die Aufklärung der Verhältnisse in den $\text{Fe(diimin)}_2\text{X}_2^-$ Komplexen ist zur Zeit noch im Gange.

III D) Berechnungen an den d^5 -Systemen der Spin-Quartett N, N'-Dialkyldithiocarbamato-Eisen(III)halogenide

Dithiocarbamato-(dtc)-Komplexe des Eisens wurden erstmals von Cambi und Szego (1933) untersucht. Der Ligand erzeugt eine Feldstärke, die nahe am Crossover von 2T_2 und 6A_1 für Eisen(III) liegt, so dass der Komplex $Fe(dtc)_3$ einen thermisch induzierten Spinübergang zeigt. Durch Erniedrigung der Oktaedersymmetrie zu einer Fünffachkoordinatin gelang es Martin und White (1967) einen Spin-Quartett Grundzustand zu stabilisieren. Diese von der Theorie her interessanten Verbindungen $Fe(dtc)_2X$ sind intensiv untersucht worden. Es ist eine Reihe von Komplexen mit Derivaten N, N'-disubstituierter Dithiocarbamat-Liganden bekannt, wobei $X = Cl, Br, J$ oder SCN sein kann.

In dieser Untersuchung soll der am sorgfältigsten untersuchte Vertreter, das N, N'-Diäthylthiocarbamato-Eisen(III)chlorid, $Fe(dtc)_2Cl$ betrachtet werden. Aus Röntgenstrukturanalysen (Hoskins et al. 1966) ergibt sich, dass die Komplexe im Kristallverband als diskrete Moleküle durch einen normalen Van-der-Waals-Abstand getrennt sind. Vier Schwefelatome und ein Chlorid-Ion sitzen an den Ecken einer gestörten quadratischen Pyramide. Die Schwefelatome nehmen die Ecken der Grundfläche ein, deren Seitenlängen $S_1-S_2 = 2.81 \text{ \AA}$, $S_1-S'_1 = 3.68 \text{ \AA}$ erheblich von quadratischen Verhältnissen abweichen. Etwa $0.63 \text{ \AA}$ über der Mitte dieser Ebene sitzt das $Fe(III)$ ion, $2.26 \text{ \AA}$ darüber, senkrecht zur Grundfläche liegt das Chlorid-Ion (Abb. 24). Abgesehen von den endständigen Methylresten sind die Liganden jeweils planar und bilden mit dem Eisen(III)ion zwei im Winkel von 100° zueinander geneigte Ebenen.



Das magnetische Moment ist nahezu temperaturunabhängig und liegt mit $\mu_{\text{eff}} = 4.03$ BM (Wickman et al. 1967) bzw. $\mu_{\text{eff}} = 4.00$ BM (Martin und White 1967) nahe dem reinen Spinwert für $S = 3/2$, $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{15} = 3.87$ BM. Unterhalb von 2.5°K verhält sich $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ ferromagnetisch. Aus diesem Grund können keine Signale in der ESR-Spektroskopie registriert werden. Die Nullfeldaufspaltung beträgt 3.85 cm^{-1} gemessen im nahen IR-Bereich am ferromagnetischen Komplex (Brackett et al. 1970) bzw. 3.52 cm^{-1} aus einem Spin-Hamiltonian-Ansatz für die magnetische Anisotropie (Ganguli et al. 1974). Die aus der Nullfeldaufspaltung entnommenen Feinstrukturparameter D und E betragen $D = -1.93$, $E = 0\text{ cm}^{-1}$, bzw. $D = -1.72$, $E = -0.15\text{ cm}^{-1}$ ^x). Das negative Vorzeichen von D wird bestätigt durch die Art der Übergänge im nahen Infrarot, durch eine vollständige Spin-Hamiltonian-Analyse des ESR-Spektrums der verwandten Verbindung $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-diisopropyl-dte})_2\text{Cl}$ (Wickman und Merritt 1967), sowie durch das Auftreten einer magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen der paramagnetischen Elektronenhülle und dem Kernquadrupolmoment bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 25b). Nach Wickman und Trozzolo (1967) kann eine solche Wechselwirkung nur stattfinden, wenn die Komponente $M_s = \pm 3/2$ des Quartett-Terms Grundzustand ist. Das Mössbauer-Spektrum zeigt mit $\Delta E_Q = 2.68\text{ mm/sec}$ die bisher grösste Quadrupolaufspaltung für Eisen(III). Wickman et al. (1967) ordnen dem EFG einen Asymmetrieparameter $\eta = 0.14$ zu. Das Vorzeichen von V_{zz} wird als positiv angenommen.

Neben zahlreichen Ligand-Ligand Übergängen und CT-Banden liefert das Elektronenspektrum definierte d-d Übergänge bei 5200 , 6300 , 8610 cm^{-1} sowie eine eventuelle Schulter bei 6300 cm^{-1} (de Vries et al. 1971). In nucleophilen Lösungsmitteln wird die sechste Koordinationsstelle besetzt, so dass sich die Komplexe wie das analoge $\text{Fe}(\text{dte})_3$ verhalten ($\Delta E_Q = 0.7\text{ mm/sec}$).

Die hier aufgezählten Eigenschaften des $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ gelten keineswegs stellvertretend für analoge $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{X}$ Verbindungen. So ist z.B. $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Br}$ ein reiner Paramagnet und zeigt selbst bei tiefsten Temperaturen keine magnetische Hyperfeinwechselwirkung. Die analoge Jodo-Verbindung dagegen ist antiferromagnetisch mit einer paramagnetischen Hyperfeinstruktur im Mössbauer-Spektrum. Reine Paramagneten sind

^x) Dies sind die entsprechend der Blumberg-Konvention (Gl. 73) transformierten Werte von Ganguli et al., $D = 1.09$, $E = -0.74\text{ cm}^{-1}$

$\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{SCN}$ sowie $\text{Fe}(\text{di-isopropyl-dtc})_2\text{Cl}$. Die unterscheiden sich jedoch in den g-Faktoren und im Mössbauer-Effekt. $\text{Fe}(\text{i-prop}_2\text{dtc})_2\text{Cl}$ liefert eine Hyperfeinstruktur, während das SCN-Homologe auch bei tiefen Temperaturen ein reines Dublett zeigt. Die Eigenschaften der einzelnen Komplexe sind in Tabelle 13 mit einander verglichen. Abb. 25 a zeigt die verschiedenen Mössbauer-Spektren.

Tabelle 13

Komplex	magn. Verh.	HFS	D	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	μ_{eff}	ΔE_Q
$\text{Fe}(\text{et}_2\text{dtc})_2\text{Cl}$	ferro ^c	+ ^c	-1.93 ^a -1.72 ^e	...	...	4.00 ^g 4.01 ^f 4.03 ^c	2.70 ^b 2.68 ^c
$\text{Fe}(\text{et}_2\text{dtc})_2\text{Br}$	para ^d	- ^d	+7.5 ^a	2.7	4.0 ^d	4.05 ^g 3.96 ^f	2.88 ^d 2.85 ^b
$\text{Fe}(\text{et}_2\text{dtc})_2\text{J}$	anti-ferro ^b	+ ^b	0 ^b	...	...	3.88 ^g	2.89 ^b
$\text{Fe}(\text{et}_2\text{dtc})_2\text{SCN}$	para ^b	- ^b	0 ^b	1.9	3.4 ^b	...	2.65 ^b
$\text{Fe}(\text{ip}_2\text{dtc})_2\text{Cl}$	para ^h	+ ^h	-4.0 ^h -2.35 ^a	5.99	0.21 ^h	4.06 ^g 3.93 ^f	2.68 ^h

- a) Brackett et al. (1970)
- b) Chapps et al. (1974)
- c) Wickman et al. (1967)
- d) Wickman und Trozzolo (1967)
- e) Ganguli et al. (1974)
- f) Wickman und Trozzolo (1968)
- g) Martin und White (1967)
- h) Wickman und Merritt (1967)

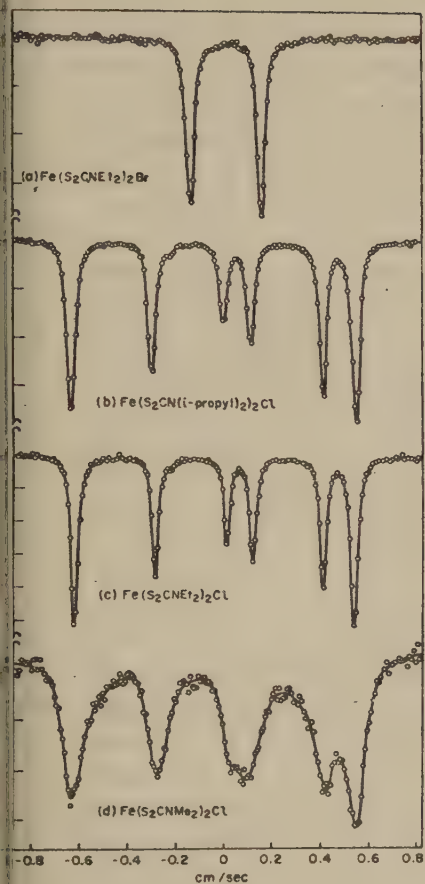


Abb. 25a

Mössbauer-Effekt bei 1.2°K für
die angegebenen Verbindungen
(Wickman und Trozzolo 1968)

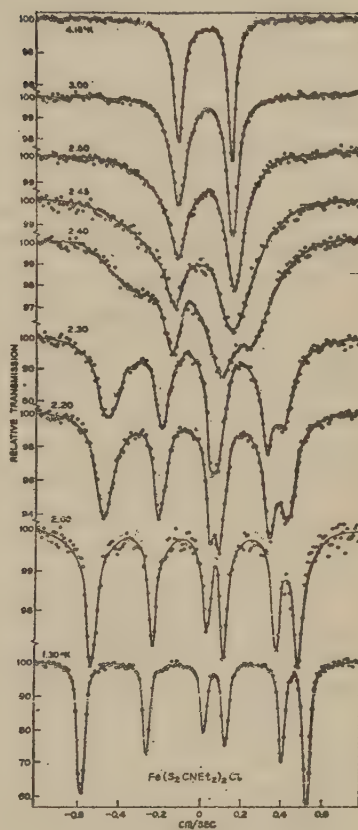


Abb. 25 b

Temperaturabhängigkeit der Möss-
bauer-Absorption von $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$
zwischen 4.18 und 1.30°K
(Wickman und Wagner 1969)

III D, 1) Berechnungen und Ergebnisse

Die Punktsymmetrie der Umgebung des Eisen(III)ions im $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ ist C_{2v} . Auch wenn nur die Sphäre der nächsten Nachbarn betrachtet wird, erhöht sich die Symmetrie nicht, da die Grundfläche der Pyramide mit Seitenlängen von 3.68 und 2.81 Å stark von einer quadratischen Anordnung abweicht. Die Asymmetrieparameter $\eta = 0.16$ und $\lambda = 0.09$ des EFG bzw. des Feinstruktur tensors D weisen auf 16 bis 25% der maximal rhombischen Verzerrung^{a)} hin. Infolge der grossen Dimensionen der Matrizen in C_{2v} -Symmetrie, 126 x 126 ohne, bzw. 252 x 252 mit der Zeeman-Wechselwirkung ist es aus maschinentechnischen Gründen nicht möglich, vollständige Ligandenfeldberechnungen der magnetischen Anisotropie innerhalb dieser Symmetrie anzustellen. Es lässt sich aber zeigen, dass rhombische Felder in guter Näherung mit einem tetragonalen Ansatz berechnet werden können. Dabei ist zu beachten, dass die Quantisierungsachse für das rhombische System mit der des tetragonalen Systems zusammenfällt. In tetragonaler Symmetrie ist die Quantisierungsachse identisch mit der vierzähligen Hauptdrehachse. In rhombischer Symmetrie existiert keine räumliche Vorzugsrichtung, so dass die Lage der Quantisierungsachse unbestimmt ist. Nach Blumberg kann jede rhombische Symmetrie so beschrieben werden, dass für das Verhältniss des rhombischen zum tetragonalen Feinstrukturparameter E/D gilt, $1/3 \geq E/D \geq 0$. Unter dieser Bedingung ist das rhombische Feld eine Störung des axialen Systems, wobei die Quantisierungsachsen beider Systeme identisch sind. Damit ergibt sich folgendes Vorgehen zur Behandlung des rhombischen Systems. Zunächst wird versucht, ein axiales System zu finden, das die geforderten Verhältnisse möglichst gut wiedergibt. Anschliessend werden unter Berücksichtigung der Bedingung $1/3 \geq E/D \geq 0$ die Parameter des rhombischen Feldes entsprechend variiert. Die Erniedrigung auf C_{2v} -Symmetrie kann eine Verfeinerung z.B. hinsichtlich der Bandenlage in optischen Spektrum oder in der Nullfeldaufspaltung bringen. Prinzipielle Änderungen, wie ein Vorzeichenwechsel in der Nullfeldaufspaltung, oder der Wechsel der anisotropen Verhältnisse können nicht erfolgen, da dies eine abweichende, nicht zugelassene Bezugssachse erfordern würde. Damit

a) Zum Begriff der maximalen rhombischen Verzerrung siehe Blumberg(1967)

ist gesichert, dass die im weiteren Verlauf wichtigen Grössen wie die Nullfeldaufspaltung und die magnetische Anisotropie in tetrago-
naler Symmetrie hinreichend bestimmt sind (König und Schnakig 1975).

Folgende experimentellen Daten lassen sich in die Ligandenfeld-
berechnungen einbeziehen:

- i) die d-d Übergänge des optischen Spektrums bei 5200, 6300 und 8610 cm^{-1} ,
- ii) die grosse, nahezu temperaturunabhängige Quadrupol-
aufspaltung,
- iii) das temperaturunabhängige magnetische Moment in der
Nähe des reinen Spinwerts,
- iv) die magnetische Anisotropie zwischen 100 und 300 $^{\circ}\text{K}$,
mit $\mu_H < \mu_L$
- v) die Bedingung $D < 0$, die sich aus dem Auftreten der
paramagnetischen Hyperfeinstruktur im Mössbauer-
Spektrum ergibt.

Die zuletzt genannte Bedingung stellt eine unmittelbare Forderung an
den Grundzustand. Soll der negative Wert von D erfüllt sein, dann
muss der Spin-Quartettzustand im axialen Feld so aufspalten, dass
das Niveau $M_s = \pm 3/2$ am tiefsten liegt. Mit den zusätzlichen Be-
dingungen, $|D| \cong 2 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} \cong \sqrt{15}$ und $\mu_H < \mu_L$ lässt sich unter den
möglichen Quartett-Termen bereits qualitativ eine Auswahl treffen.
Variiert man B zwischen 1090 ($\beta=1$) und 600 cm^{-1} ($\beta=0.55$) mit $C=3B$ bis
 $C=5B$, $\mathcal{L}$ zwischen 460 ($\beta=1$) und 230 cm^{-1} ($\beta=0.50$), Dq zwischen 1500
und 3500 cm^{-1} , Dt von 3000 bis -3000 cm^{-1} und Ds von 6000 bis -6000
 cm^{-1} , so ergibt sich folgendes Bild. Innerhalb dieses Bereiches sind
vier Quartett-Grundzustände möglich, ${}^4A_2(e^2b_2^2a_1)$ bei Dt $\cong 2000$ und
 $|Ds| < 2.5Dt$, ${}^4B_1(e^2a_1^2b_2)$ bei Dt $\cong 2000$, $Ds \cong 3Dt$, ${}^4B_2(e^2b_2^2b_1)$ Dt $\cong$
2000, $Ds \cong -3Dt$ und ${}^4E(e^3b_2a_1)$ bei Dt $\cong 2000$, $|Ds| > 3Dt$ (siehe auch
Abb. 1b - 3b). Der 4E -Term scheidet wegen seiner grossen Nullfeld-
aufspaltung, $D > 50 \text{ cm}^{-1}$, und des hohen Bahnbeitrags, $\mu_{\text{eff}} > 4.5 \text{ BM}$
im gesamten Variationsbereich aus. Der 4B_2 -Term ist der einzige
Quartett-Grundterm, der eine grosse positive Quadrupolaufspaltung
erklären kann, $q_{\text{CF}}({}^4B_2) = +2.0 [2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle]$. Bis auf Dq > 3000

zeigt er jedoch über den gesamten Dq-Bereich ein positives D, und gibt zudem die magnetische Anisotropie $\mu_H < \mu_L$ nicht richtig wieder. Der 4B_1 -Term hat über den gesamten Dq-Bereich eine Nullfeldaufspaltung grösser Null, wenngleich die berechnete Anisotropie $\mu_H < \mu_L$ mit dem Experiment übereinstimmt. Erst bei $Dq < 1400 \text{ cm}^{-1}$ liegt der $[M_s = +3/2]$ -Term am tiefsten. Da zugleich ein stark negativer ionischer Beitrag zum EFG auftritt, $q_{CF}({}^4B_1) = -2.0 [2/7 e^2 Q \langle r^{-3} \rangle]$, scheidet der 4B_1 -Term aus der Betrachtung aus. Der 4A_2 -Term hat für $Dq < 2800$ positives D, jedoch das geforderte anisotrope Verhalten. Für $Dq > 3000$ nimmt D rasch grosse negative Werte an, während das Vorzeichen der magnetischen Anisotropie sich allmählich ändert. Für $Dq > 3500$ ist $\mu_H > \mu_L$. Zwar hat der 4A_2 -Term über den ganzen Existenzbereich einen verschwindend kleinen Beitrag zum EFG, $q_{CF}({}^4A_2) \approx 0$, dafür ist dieser Anteil an ΔE_Q wie gefordert temperaturunabhängig. Als Quartett-Grundzustand kommt nach diesen Betrachtungen allein der ${}^4A_2(e^2b_2^2a_1)$ -Term in Frage. Gemäss der Bedingung $D \approx -2 \text{ cm}^{-1}$ wird das $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ -System am besten in der Nähe des Überschneidungspunktes der Kramers-Dubletts $|{}^4A_2 \pm 1/2\rangle, |{}^4A_2 \pm 3/2\rangle$ beschrieben. Die Bedingung $\mu_H < \mu_L$ ist erfüllt, solange $D > -20 \text{ cm}^{-1}$ ist. Durch die Anpassung der Energien an die gemessenen optischen Übergänge unter Einschaltung rhombischer Ligandenfelder ist das System der Parameter vollständig bestimmt. Bei der Variation von Du und Dv ist aus den oben erwähnten Gründen darauf zu achten, dass das Verhältnis E/D im Bereich von 0 bis 1/3 liegt. In anderen Fällen sind die Berechnungen in axialen und rhombischen Symmetrien nicht in Übereinstimmung zu bringen. Die Nullfeldaufspaltung (ZFS) in einem axialen System ist definiert als $\text{ZFS}_{\text{ax}} = 2D$, im rhombischen Feld als $\text{ZFS}_{\text{rh}} = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$, wenn $S = 3/2$. Damit ergibt sich E als

$$E = 1/2 \sqrt{(\text{ZFS}_{\text{rh}}^2 - \text{ZFS}_{\text{ax}}^2)}$$

Die Ergebnisse wurden in Tabelle 14 zusammengefasst und mit dem Experiment verglichen. In Abb. 26 sind in dem Elektronenspektrum für $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ (de Vries et al. 1971) die Ergebnisse der vollständigen tetragonalen als auch rhombischen Ligandenfeldberechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung einander gegenüber gestellt. Sämtliche Übergänge sind eingetragen.

Tabelle 14

Parameter, cm ⁻¹									
B	C	ζ	Dq	Dt	Ds	Du	Dv	κ_1	κ_L
750	2450	250	2975	2265	3650	240	40	0.7	0.9

Grundzustandsmultiplett

Energie, cm⁻¹/ Darstellung/ Beteiligung der Komponenten in Prozent

C _{2v}	D _{4h}	D _{4h}	D _{4h}
0.0	0.0	Γ_7	$^4A_2(e^2b_2^2a_1)$ 98.9%, $^4A_2(e^2a_1b_1b_2)$ 0.6%
3.8	3.3	Γ_6	$^4A_2(\dots)$ 98.6%, $^4A_2(\dots)$ 0.4%
3614.	4257.	Γ_6	$^4E(e^3a_1b_2)$ 97.5%, $^4E(e^3b_1b_2)$ 1.1%
3637.	4333.	Γ_6	$^4E(\dots)$ 97.2%, $^4E(\dots)$ 1.1%
5078.	4390.	Γ_7	$^4E(\dots)$ 86.0%, $^4E(e^3a_1b_2)$ 10.6%
5104.	4459.	Γ_7	$^4E(\dots)$ 85.8%, $^4E(\dots)$ 10.9%

Vergleich der berechneten und experimentellen Daten

Größen	berechnet	Experiment	Literatur
$\bar{\mu}_{eff}^{300}$, BM	3.95	4.00	Martin und White(1967)
$\mu_{\parallel}^{300}$, BM	3.88	3.92	Mitra (1972)
$\mu_{\perp}^{300}$, BM	3.98	4.04	Mitra (1972)
$E_{\parallel}$, $E_{\perp}$	5.99, 0.25	5.99, 0.21	Wickman und Merritt(1967)
D, E, cm ⁻¹	-1.66, -0.55	-1.72, -1.15	Ganguli et al. (1974)
ZFS, cm ⁻¹	-3.83	-3.85	Brackett et al. (1970)
ΔE_Q , mm/sec	0	2.70	Chapps et al. (1974)

d-d Übergänge

Term	D _{4h}	C _{2v}	Experiment [kK]
$^4E(e^3b_2a_1)$	4.4	5.1	5.2
$^2E(e^3b_2^2)$	6.9	6.5	6.3
	7.2	7.6	
$^6A_1(e^2b_2b_1a_1)$	7.9	7.9	
$^2B_2(e^4b_2)$	8.8	8.8	8.6
$^2A_2(e^2b_2^2a_1)$	9.3	9.3	
$^2B_2(e^2b_2^2a_1)$	10.6	10.6	

III D, 2) Diskussion

Das System $\text{Fe}(\text{dto})_2\text{Cl}$ weist eine Reihe voneinander unabhängiger Einzelbedingungen auf, die sich in der Ligandenfelduntersuchung zusammenfügen und zu einer festumrissenen, eindeutigen Aussage über den Grundzustand des Systems führen. Dabei spielt im Unterschied zu anderen untersuchten Verbindungen der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität wegen der fehlenden Charakteristik nur eine untergeordnete Rolle.

Die einzige Bedingung, die der dem $\text{Fe}(\text{dto})_2\text{Cl}$ -System zugeordnete 4A_2 -Grundterm zunächst nicht erfüllt, ist die beobachtete grosse positive Quadrupolaufspaltung. Der ionische Beitrag des $^4A_2(e^2b_2^2a_1)$ ergibt sich als Null. Demnach müsste der gesamte EFG allein aus dem Beitrag der kovalenten Bindung und aus dem Gitteranteil resultieren. De Vries et al. (1971) bestätigen dies in einer EHMO-Berechnung. Da der einzige temperaturabhängige Beitrag zu ΔE_Q verschwindend klein ist, $q_{CF} \approx 0$, ergibt sich auf diese Weise, im Einklang mit dem Experiment, insgesamt eine temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung.

Im Unterschied zu den übrigen untersuchten Systemen wurde hier zum ersten Mal die Berechnung auch auf rhombische Ligandenfelder ausgedehnt, da für den stark verzerrten Komplex ein tetragonaler Ansatz allein nicht angebracht erscheint. Der Einfluss der rhombischen Symmetrie ist am besten aus der Berechnung der optischen Übergänge zu ersehen. Die Lage der Banden bei höheren Energien bleibt nahezu unverändert. Die Wechselwirkung der tiefliegenden 4E -Terme im rhombischen Feld führt zu einer Verschiebung der Banden von ca. 4300 cm^{-1} in den bei 5200 cm^{-1} beobachteten Absorptionsbereich. Gleichzeitig wird der Partner- 4E -Term auf ca. 3600 cm^{-1} erniedrigt. Separate Berechnungen zeigen, dass diese Erniedrigung des 4E -Terms zu einer Erhöhung des magnetischen Moments auf $\mu_{\text{eff}} = 4.0 \text{ BM}$ führt, was einer sehr guten Übereinstimmung mit dem Experiment entspricht. Die rhombische Störung ist gerade in der Grössenordnung, die die Nullfeldaufspaltung in der axialen Symmetrie, $ZFS_{\text{ax}} = 3.32 \text{ cm}^{-1}$, in den gemessenen Bereich von -3.85 cm^{-1} bringt. Damit wird für die in diesem System so entscheidende Grösse wie die Nullfeldaufspaltung und deren Vorzeichen exakte Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Die aus Gründen der beschränkten Kernspeicherkapazität der zur Verfügung stehenden Rechenanlage näherungsweise in tetragonaler Sym-

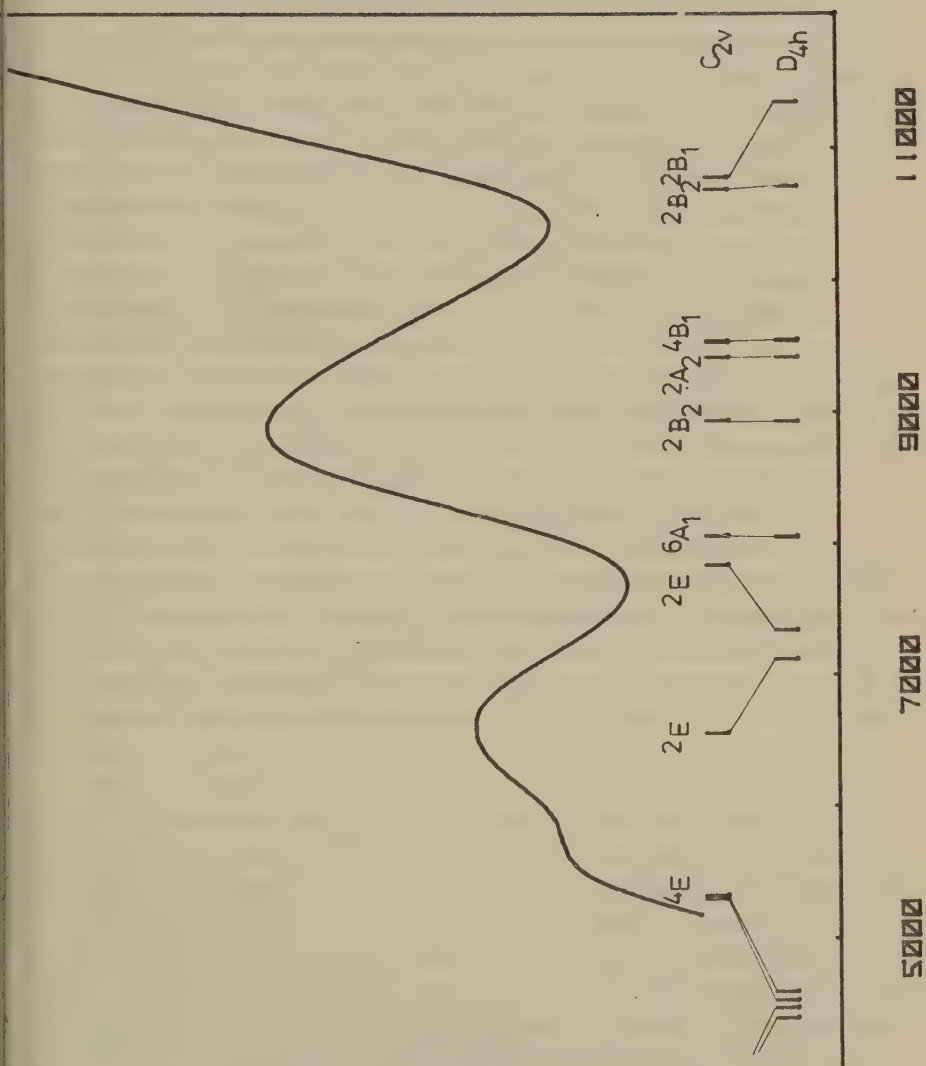


Abb. 26

Elektronenspektrum des $\text{Fe(dtc)}_2\text{Cl}$ im Bereich der d-d Übergänge. Die berechneten Banden in tetragonaler und rhombischer Symmetrie mit Spin-Bahn-Kopplung sind als Strichdiagramm eingetragen. Sämtliche Übergänge sind berücksichtigt. Der Ordinatenmaßstab ist willkürlich.

metrie berechneten Grössen μ_y und μ_z müssen in der rhombischen Symmetrie durch μ_x , μ_y und μ_z ersetzt werden. Ganguli et al. (1974) zeigen, dass die Differenz der magnetischen anisotropen Momente μ_x und μ_y , die in axialer Symmetrie definitionsgemäss gleich Null ist, im Experiment nur ca. 0.3 bzw. 0.7 BM bei 300 bzw. 80 °K beträgt und einem regelmässigen linearen Verlauf folgt. Die Berechnung der magnetischen Anisotropie in tetragonaler Symmetrie ist damit gerechtfertigt. Analoges gilt für die g-Faktoren. Experimentelle Daten für $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ stehen wegen der Verbreiterung des ESR-Signals durch magnetische Austauschwechselwirkungen nicht zur Verfügung. Ein Vergleich mit der verwandten Verbindung $\text{Fe}(\text{i-prop}_2\text{dte})_2\text{Cl}$ ergibt: $g_z = 5.99$, $g_x = 0.21$ und $g_y = 0.20$, und damit $g_x \approx g_y$. Der Vergleich ist erlaubt, da beide Cl-Komplexe ein $\Delta E_Q = 2.68 \text{ mm/sec}$ und ein negatives D von -1.93 bzw. -2.35 cm^{-1} besitzen, ähnliche optische Übergänge zeigen, sowie eine nahezu identische magnetische Hyperfeinstruktur im Mössbauerspektrum aufweisen.

Auf eine Betrachtung der Parameter im Kristallfeldmodell, das sich von der oktaedrischen Symmetrie ableitet, soll verzichtet werden, da der Komplex zu stark von einer pseudo-oktaedrischen Anordnung abweicht. Das $\text{Fe}(\text{III})$ ion sitzt $0.63 \text{ \AA}$ über der rhombischen Grundfläche der Schwefelatome. Der ungewöhnlich hohe Dq-Wert, $Dq = 2975 \text{ cm}^{-1}$, ergibt sich zwingend aus den genannten Gründen. Die Werte für Dt und Ds liegen in der üblichen Grössenordnung für intermediate-spin Systeme, $Dt = 2265$, $Ds = 3650 \text{ cm}^{-1}$. Die rhombischen Parameter Du und Dv betragen mit 240 bzw. 40 cm^{-1} etwa 1 bis 10% der übrigen Ligandenfeldgrössen, und können somit, wie vereinbart, als Korrektur des axialen Systems aufgefasst werden. In den niedrigen B, C und ζ -Werten, $\beta_B = 0.68$, $\beta_C = 0.57$ und $\beta_\zeta = 0.59$ kommt der stark kovalente Bindungsanteil zum Ausdruck, der bereits für die grosse Quadrupolaufspaltung verantwortlich gemacht wurde. Infolge des geringen Bahnbeitrags zum magnetischen Moment haben die anisotropen Stevens'schen Reduktionsfaktoren $k_2 = 0.7$ und $k_4 = 0.9$ keinen allzugrossen Einfluss auf die berechneten Werte. Eine Variation von ± 0.1 bringt keine wesentliche Änderung in den magnetischen Momenten.

In einer Ligandenfelduntersuchung des $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{X}$ -Systems, die ausschliesslich die drei Terme ${}^6A_1(t_2^3e^2)$, ${}^4T_1(t_2^4e)$ und ${}^2T_2(t_2^5)$ berücksichtigt, finden Ake und Loew (1970) für einen ${}^4A_2({}^4T_1)$ -Zustand Dq-Werte von 3850 cm^{-1} und $Ds \approx Dt \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$. Für die Parameter B,

C und ζ wurden dabei die Werte des freien Ions eingesetzt. Innerhalb dieser Näherung wird eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für μ_{eff} und D erzielt. Eingesetzt in die vollständige Berechnung ergeben diese Parameter jedoch statt $D = -3.9 \text{ cm}^{-1}$, $D = -143 \text{ cm}^{-1}$ und damit eine starke Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} , $\mu_{\parallel}$ und $\mu_{\perp}$, wobei $\mu_{\parallel} = 4.7$ statt 3.8 und $\mu_{\perp} = 2.8$ anstelle von 4.0 BM bei 100°K beträgt, insgesamt also $\mu_{\parallel} > \mu_{\perp}$ entgegen dem experimentellen Befund. Die starken Abweichungen zeigen deutlich die Grenzen limitierter Berechnungen.

Wie aus Tabelle 13 ersichtlich, zeigen die formal ähnlichen Verbindungen $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$ und $\text{Fe}(\text{i-prop})_2\text{dtc})_2\text{Cl}$ u.ä. stark unterschiedliches Verhalten, das im allgemeinen aus der Eigenschaft des Kramers-Dubletts des jeweiligen Grundzustands resultiert. Dabei durchläuft die Nullfeldaufspaltung der verschiedenen Verbindungen von $+15 \text{ cm}^{-1}$ bis -5 cm^{-1} fast alle Werte. Wie die Betrachtungen bei der Einschränkung der möglichen Grundzustände gezeigt haben, liegt der dem System zugeordnete $^4\text{A}_2$ -Term gerade in der Nähe des Überschneidungspunktes der Niveaus $|^4\text{A}_{2+3/2}\rangle$ und $|^4\text{A}_{2+1/2}\rangle$. Weiterhin reagiert die Grösse und das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung in diesem Bereich sehr empfindlich auf geringe Änderungen der Parameter. Daraus ist ersichtlich, dass selbst so eng verwandte Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{Cl}$ und $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{Br}$ gänzlich anderen Mössbauer-Effekt bei tiefen Temperaturen zeigen, was durch die verschiedene relative Lage der tiefsten Kramers-Dubletts verursacht ist.

III C, 3) Zusammenfassung

Die Reihe der fünffachkoordinierten Dithiocarbamato-Verbindungen $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ und SCN bildet in der Konfiguration d^5 die am besten gesicherten und untersuchten Spin-Quartett-Verbindungen. Trotz ihrer formalen Ähnlichkeit zeigen sie grosse Unterschiede im magnetischen Verhalten und in der Mössbauer-Absorption bei tiefen Temperaturen (Tabelle 13). Bei Raumtemperatur besitzen die Komplexe ein magnetisches Moment nahe dem reinen Spinwert, $\mu_{\text{eff}} \approx \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM}$, sowie eine für d^5 -Komplexe ungewöhnlich grosse Quadrupolaufspaltung, $\Delta E_Q = 2.7 \text{ mm/sec}$. Die Komplexe $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{Cl}$ und u.a. $\text{Fe}(\text{dtc})_2\text{J}$

zeigen unterhalb 2.5°K eine paramagnetische Hyperfeinstruktur. Dies ist nur dann möglich, wenn das tiefstliegende paramagnetische Niveau unter dem Einfluss des Kernquadrupolmoments aufspalten kann. Für den Spin-Quartett-Zustand bedeutet das, dass das Niveau $S = 3/2$, $M_S = \pm 3/2$ Grundzustand sein muss, bzw. D muss negativ sein. Diese charakteristische Bedingung, $D < 0$, wird im $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ -System durch eine Reihe weiterer Daten, die in die Berechnungen der Ligandenfeldtheorie eingehen, ergänzt, wie den Betrag von D , die Abhängigkeit von $\bar{\mu}_{\text{eff}}$, $\mu_{\parallel}$ und $\mu_{\perp}$ von der Temperatur, den g -Tensor, die Quadrupolaufspaltung und deren Temperaturabhängigkeit, das Vorzeichen des EFG, sowie ein definiertes d-d Elektronenspektrum. Diese zahlreichen Bedingungen ermöglichen eine präzise Lokalisierung des gesuchten Quartett-Zustandes im Parameterraum und führen zu einem ${}^4A_2(e^2b_2^2a_1)$ -Term in der Nähe des Überkreuzungspunktes der Kramers-Dubletts $|{}^4A_{2\pm 3/2}\rangle$ und $|{}^4A_{2\pm 1/2}\rangle$. Für den $\text{Fe}(\text{III})$ -Komplex ergibt sich dabei zwangsläufig ein sehr hoher Dq -Wert von ca. 3000 cm^{-1} bei gleichzeitig grossen nephelauxetischen Reduktionsfaktoren ($1-\beta$) für die Elektronenwechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ($1-\beta = 0.5$). Die sich darin abzeichnende starke Kovalenz muss auch für die Quadrupolaufspaltung verantwortlich gemacht werden, da der 4A_2 -Term einen verschwindend geringen Beitrag q_{CF} zum EFG liefert.

In diesem System wurde zum erstenmal eine vollständige Analyse der rhombischen Symmetrie mit Hilfe eines kompletten Ligandenfeldansatzes vorgenommen. Die für das System entscheidenden Grössen D und E lassen sich dabei exakt wiedergeben. Es zeigt sich, dass die rhombische Störung klein gehalten werden kann, $D_u = 200$, $D_v = 40\text{ cm}^{-1}$, so dass die Ergebnisse aus Berechnungen innerhalb tetragonaler Symmetrie ihre Gültigkeit behalten. Aus maschinentechnischen Gründen der zur Verfügung stehenden Rechenanlage ist eine Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität auf Berechnungen im axialen Feld angewiesen. Durch die spezielle Lage des 4A_2 -Terms im Überkreuzungsbereich der Kramers-Dubletts lassen sich die homologen Verbindungen in das für $\text{Fe}(\text{dte})_2\text{Cl}$ entwickelte Schema sinnvoll einordnen. Insbesondere ergibt sich dabei zwanglos das beobachtete unterschiedliche Aussehen der Mössbauer-Spektren bei tiefen Temperaturen, hervorgerufen durch die verschiedene relative Lage der tiefsten Niveaus.

III E) Schlussbetrachtung

Das Thema dieser Arbeit muss unter zwei Gesichtspunkten gesehen werden. Zum einen soll das Phänomen der Grundzustände mittleren Spins mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie untersucht und aufgeklärt werden. Zum anderen können die intermediate-spin Systeme dazu dienen, die Anwendbarkeit der vollständigen Ligandenfeldberechnungen auf die bisher wenig untersuchten stark tetragonal verzerrten Felder zu prüfen.

Die Zusammenstellung der bekannten intermediate-spin Systeme in Abschnitt III B macht deutlich, dass sämtliche Komplexe dieser Art durch niedrige Koordinationszahlen, $KZ=4$ bzw. $KZ=5$, und damit durch ein starkes Abweichen von der Oktaedersymmetrie ausgezeichnet sind. Dies steht im Einklang mit der Behauptung von Griffith (1956), wonach in Oktaedersymmetrien nur high-spin und low-spin Zustände erlaubt sind, nicht aber intermediate-spin Zustände. Eine Ausnahme bildet die Reihe der sechsfach koordinierten $\text{Fe}(\text{diimin})_2\text{X}_2$ -Komplexe, deren Verhalten auf einen mittleren Spin hindeutet, deren tatsächlicher Aufbau aber noch nicht geklärt ist. (Vielleicht muss auch hier, eventuell über einen zweikernigen Komplex eine niedrigere Koordinationszahl angenommen werden.) Zusätzlich zur starken Symmetrieabweichung von Oktaederverhältnissen hat bei vielen der beschriebenen Systeme die Metall-Ligand-Bindung einen stark kovalenten Charakter, der bei den Dithiolat-Komplexen besonders ausgeprägt ist. Auch in der Berechnung der Quadrupolaufspaltung des Mössbauereffekts zeigt sich, dass der kovalente Beitrag zum EFG stets grösser ist als der ionische, $q_{\text{MO}} > q_{\text{CF}}$ (Abschnitt III C,3; III D). Zur Interpretation der experimentellen Daten wurde die Ligandenfeldtheorie auf eine Reihe ausgewählter Verbindungen angewendet. Dabei konnte besonders am Beispiel eines Halogeno-Sisen(III)dithiocarbamato-Komplexes demonstriert werden, dass die verschiedensten experimentellen Daten wie optisches Spektrum, Quadrupolaufspaltung und paramagnetische Hyperfeinwechselwirkung, ESR, Messungen im nahen IR, magnetische Messungen, magnetische Anisotropie usw. sinnvoll korreliert werden können. In allen untersuchten Fällen war es möglich, den experimentell gefundenen bzw. postulierten Zustand eines intermediären Spins mit den Ergebnissen der vollständigen Ligandenfeldberechnungen in Einklang zu bringen. Der ungewöhnliche Spinzustand ergab sich dabei zwanglos aus der Ausdehnung der Rechnungen von der Oktaedersymmetrie auf die Symmetrie, die den Komplexen tatsächlich entspricht. Dabei wurden tetrago-

nale und zum Teil rhombische Felder explizit betrachtet, während für trigonale Felder nur allgemein gezeigt wurde, dass Grundzustände mittleren Spins möglich sind (Abb. 4-6). Trotz der starken axialen Verzerrung behalten die in den Berechnungen an Oktaedersystemen gewonnenen Vorstellungen ihre Gültigkeit, so z.B. die von Jørgensen (1962) eingeführte Zerlegung des Ligandenfeldparameters Dq in die Beiträge Dq_i der i verschiedenen Liganden, als auch in die Beiträge g des Zentralions und f der Liganden. Die Anwendung auf die Ergebnisse der untersuchten Komplexe bestätigt dabei die allgemeine Beobachtung

$$Dq_{\text{planar}} > Dq_{O_h} > Dq_{T_d} \cdot$$

Weiterhin erfüllt der Parameter Dt des tetragonalen Feldes in diesen stark verzerrten Komplexen die aus der Kristallfeldtheorie abgeleitete Forderung, wonach Dt proportional der Differenz der Partialbeiträge Dq_i der axial- und äquatorial ständigen Liganden sein soll. Wenn gleich diese empirischen Beziehungen kritisch gehandhabt werden sollen, zeigt sich doch, dass zur Interpretation der intermediate-spin Systeme keine zusätzlichen, fallspezifischen Annahmen getroffen werden müssen. Diese Feststellung leitet über zur Problematik der Anwendbarkeit der Ligandenfeldtheorie auf stark symmetrieverzerrte Systeme. Gegen die zur Beschreibung niedriger Symmetrien eingeführten zusätzlichen Parametern kann eingewendet werden, dass mit steigender Zahl der Parameter erstens die eigentliche Aussage der Berechnung durch Zersplitterung immer mehr verloren geht und zweitens, dass mit dem zur Verfügung stehenden sprunghaft angewachsenen Umfang der Parametervariationen zwangsläufig alle Eigenschaften, auch solche, die nicht systemspezifisch sind, berechnet werden können. Dem ist entgegenzuhalten, dass in all den durchgeführten Berechnungen der Variation der Parameter von vornherein Grenzen gesetzt wurden, die sich aus den oben erwähnten, bewährten Vorstellungen von Jørgensen ableiten. Der Variationsbereich wird weiterhin durch zahlreiche Querbeziehungen der Parameter aus dem Kristallfeld- und AO-Modell und nach Vorstellungen von Gerloch und Slade (1973) eingeschränkt. Auch der Bereich der bisher wenig untersuchten Parameter des rhombischen Feldes kann, wie in Abschnitt III D gezeigt, eng begrenzt werden, wenn die Richtung des beteiligten tetragonalen Feldes entsprechend festgelegt wird. In keinem der Fälle musste der vereinbarte Variationsbereich verlassen werden, so dass wie oben angedeutet, keine zusätzlichen Annahmen nötig waren und die Parameter ihren Sinn

behielten. Solange solche Beschränkungen beachtet werden, ist es wahrscheinlich nicht möglich, abweichende, nicht systemeigene Eigenschaften zu interpretieren. Dies zeigt sich am Beispiel der $\text{Fe}(\text{diimin})_2\text{X}_2$ -Komplexe (III C,4) bei denen die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments auf keine Weise wiedergegeben werden konnte. Nachträglich stellte sich heraus, dass in den betrachteten Verbindungen kompliziertere Verhältnisse vorliegen müssen, als im Ligandenfeldansatz berücksichtigt werden konnten. Noch eindrucksvoller zeigt sich die Spezifität der Berechnungen am Beispiel des Kobalt(III)biuretato-Komplexes (III C,1). Das zunächst angegebene magnetische Moment liess sich nicht mit den gemessenen Daten des optischen Spektrums vereinbaren. Eine unabhängige und zugleich zuverlässige Überprüfung des magnetischen Moments ergab schliesslich denjenigen Temperaturverlauf, der anhand des Spektrums bereits vorher gefordert wurde.

Damit ist gezeigt, dass die Ligandenfeldtheorie in ihrer vollparametrisierten Form auch in tetragonaler und rhombischer Symmetrie ein wertvolles Glied in der Behandlung chemischer Probleme darstellt.

IV) Zusammenfassung

Der ungewöhnliche und theoretisch wenig untersuchte Fall eines Übergangsmetallkomplexes in einem Grundzustand mittleren Spins ist Gegenstand der vorliegenden Ligandenfelduntersuchungen. Dazu wurde ein vollprogrammierbarer Formalismus für den Kopplungs-Fall des starken Ligandenfeldes entwickelt, der die Berechnung von d^N -Elektronensystemen in beliebiger Symmetrie erlaubt. Das aufgestellte Modell gestattet die Berechnung von optischen Übergängen, Zeeman-Übergängen, Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten und Quadrupolaufspaltungen. Bei Anwendung auf die experimentellen Daten der verschiedenen Verbindungsklassen in Zuständen mittleren Spins, lässt sich zeigen, dass das Modell in der Lage ist, die Eigenschaften von Komplexen mit tetragonalen Ligandenfeldern richtig zu beschreiben. Systeme mit trigonalen oder rhombischen Feldern können infolge der Gegebenheiten der zur Verfügung stehenden Rechenanlage nicht zuverlässig untersucht werden. Im Fall des von Birker beschriebenen planaren Kobalt(III)-Biuretato-komplexes mit einem Spin-Triplett-Grundzustand lassen sich die Elektronenübergänge zwischen 3000 und 20 000 cm^{-1} sowie die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments zwischen 0.89 und 300 °K präzise wiedergeben. Auch in der von McKenzie untersuchten Reihe von quadratisch pyramidalen Kobalt(III)-Komplexen $\text{Co}(\text{abpn})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{abpn})\text{Br}$, und $\text{Co}(\text{abpn})\text{J}$ kann gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Elektronenübergängen und magnetischen Momenten erzielt werden. Beim Eisen(II)-Phthalocyanin, dem bekanntesten Vertreter der Klasse mit Triplettgrundzuständen, lassen sich das mittlere magnetische Moment, die Grösse der Quadrupolaufspaltung und deren Temperaturabhängigkeit, sowie die Nullfeldaufspaltung und der g-Faktor gut wiedergeben. Verfeinerte Untersuchungen, wie die Mössbauer-Hyperfeinwechselwirkung sowie der Temperaturverlauf der Hauptsuszeptibilitäten lassen eine rhombische Störung vermuten, so dass die gemessene magnetische Anisotropie nur annähernd reproduziert werden kann. Innerhalb der Konfiguration d^6 ist es nicht gelungen, die experimentellen Daten der Verbindungsreihe $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ zu interpretieren. Die Schwierigkeiten erklären sich hier aus den durch jüngste Forschungsergebnisse erhaltenen Unstimmigkeiten hinsichtlich des Oxidationszustandes des untersuchten Eisens. Die Untersuchungen sind noch im Gange.

In der Konfiguration d^5 stand mit den quadratisch pyramidalen Halogeno-Eisen(III)dithiocarbamato-Komplexen eine der bestuntersuchten Verbindungsreihen mit mittlerem Spin zur Verfügung. Sämtliche experimentelle Daten wie Elektronenspektren, magnetische Anisotropien, ESR-Daten, Nullfeldaufspaltung und Grösse und Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung lassen sich quantitativ interpretieren. Ebenso lässt sich das Verhalten der einzelnen Komplexe innerhalb der homologen Reihe sinnvoll diskutieren.

Die resultierenden Parameter werden aus der Sicht des Angular-Overlap-Modells interpretiert. Anhand des Beispiels der homologen Reihe der $[\text{Co}(\text{aben})\text{X}]$ -Komplexe wird der Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der Liganden und der Grösse der jeweiligen Parameter zu demonstrieren versucht. Sämtliche Daten der untersuchten Systeme können mit den Vorstellungen der Ligandenfeldtheorie vereinbart werden wie sie sich aus den Betrachtungen oktaedrischer Komplexe ergeben, ohne dass zusätzliche Annahmen, speziell für die Systeme intermediären Spins nötig wären. Es zeigt sich, dass die Ausbildung von Grundzuständen mittleren Spins eine natürliche Folge der niederen Koordinationszahlen $KZ=4$ bzw. $KZ=5$ darstellt und offenbar durch die damit verbundene starke Abweichung von oktaedrischer Umgebung bedingt ist.

V) Literaturverzeichnis

- A. Abragam und M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A205, 135 (1951)
- R.L. Ake und G.M. Harris-Loew, J. Chem. Phys., 52, 1098 (1970)
- M. Bacci, S. Midollini, P. Stoppioni, L. Sacconi, Inorg. Chem., 12, 1810 (1973)
- , und C.A. Ghilardi, Inorg. Chem., 13, 2398 (1974)
- M.J. Baker-Hawkes, E. Billig, H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4870 (1966)
- , Z. Dori, R. Eisenberg, H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4253 (1968)
- A.L. Balch, I.G. Dance, R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1139 (1968)
- , J. Amer. Chem. Soc., 91, 1948 (1969)
- C.J. Ballhausen, 'Introduction to Ligand Field Theory' McGraw-Hill, (1962), N.Y.
- G.M. Bancroft, 'Mössbauer Spectroscopy' McGraw-Hill (1973) London
- D. Bandyopadhyay, J. Indian Chem. Soc., 30, 119 (1953)
- C.G. Barraclough, R.L. Martin, S. Mitra, R.C. Sherwood, J. Chem. Phys., 53, 1638 (1970a); *ibid.*, 53, 1643 (1970b)
- , A.K. Gregson, S. Mitra, J. Chem. Phys., 60, 962 (1974)
- P. Barth, G. Schmauss, H. Specker, Z. Naturforsch. 27b, 1149 (1972)
- W. Beck, E. Schuierer, Chem. Ber., 95, 3048 (1962)
- V.G. Bhide, D.S. Rajoria, Y.S. Reddy, G.R. Rao, C.N.R. Rao, Phys. Rev., B8, 5028 (1973)
- T. Birchall, N.N. Greenwood, J. Chem. Soc., 286 (1969)
- P.J.M.W.L. Birker, private Mitteilung (1972), (1973)
- , J.J. Bour, J.J. Steggerda, Inorg. Chem., 12, 1254 (1973a)
- , E.A. de Boer, J.J. Bour, J. Coord. Chem., 3, 175 (1973b)
- W.E. Blumberg, 'Magnetic Resonance in Biological Systems'; A. Ehrenberg, B.E. Malenström, T. Vännegard, Eds., Pergamon Press, London (1967)
- J.J. Bour, P.J.M.W.L. Birker, J.J. Steggerda, Inorg. Chem., 10, 1202 (1971)
- , P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 221 (1972)
- G.C. Brackett, P.L. Richards, H.H. Wickman, Chem. Phys. Lett., 6, 75 (1970)

- L. Cambi und L. Szego, Ber., 66, 656 (1933)
- G.E. Chapps, S.W. McCann, H.H. Wickman, R.C. Sherwood,
J. Chem. Phys., 60, 990 (1974)
- J. Chatt und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., 285 (1961)
- R.L. Collins und J.C. Travis, Mössbauer Effect Methodology, 3, 123 (1967)
I.J. Gruvermann Edt., Plenum Press N.Y.
- S.A. Cotton und F.J. Gibson, J. Chem. Soc., 803 (1971)
- A.J. Cunningham, J.E. Fergusson, H.K.J. Powell, E. Sinn, H. Wong,
J. Chem. Soc., 2155 (1972)
- B.W. Dale, R.J.P. Williams, C.E. Johnson, T.L. Thorp, J. Chem. Phys.,
49, 3441 (1968 a)
- , R.J.P. Williams, P.R. Edwards, C.E. Johnson, J. Chem. Phys.,
49, 3445 (1968 b); Trans. Farad. Soc., 64, 3011 (1968 c);
Trans. Farad. Soc., 64, 620 (1968 d)
- , Trans. Farad. Soc., 65, 331 (1969)
- , J. Phys., C 44, 2705 (1971)
- , Mol. Phys., 28, 503 (1974)
- I.G. Dance und T.A. Miller, Inorg. Chem., 13, 525 (1974)
- I. Deszi, A. Balazs, B. Molnar, V.D. Gorobchenko, I.I. Lukashevich,
J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1661 (1969)
- F.P. Dwyer, F. Lions, D.P. Mellor, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5037 (1950)
- R. Eisenberg, Z. Dori, H.B. Gray, J.A. Ibers, Inorg. Chem., 7, 741 (1968)
- J. Enslin, B.W. Fitzsimmons, P. Gütllich, K.M. Hasselbach,
Angew. Chem., 82, 638 (1970)
- B.N. Figgis, J. Lewis, F.E. Mabbs, G.A. Webb, J. Chem. Soc., 1411 (1966)
- H.C. Freeman, J.E.W.L. Smith, J.C. Taylor, Acta Cryst. 14, 407 (1961)

P. Ganguli, V.R. Marthe, S. Mitra, R.L. Martin,

Chem. Phys. Lett., 26, 529 (1974)

J.F. Geldard und F. Lions, Inorg. Chem., 2, 270 (1963)

M. Gerloch und J.R. Miller, Prog. Inorg. Chem., 10, 1 (1968)

-, B.M. Higson, E.D. McKenzie, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1149 (1971)

-, R.C. Slade, 'Ligand-field parameters' University Press,
Cambridge (1973)

J.F. Gibson, D.J.E. Ingram, D. Schonland, Disc. Farad. Soc., 26, 72 (1958)

N. Goldenberg, Trans. Farad. Soc., 36, 847 (1940)

R.M. Golding und H.J. Whitfield, Trans. Farad. Soc., 62, 1713 (1966)

-, 'Applied Wave Mechanics' D. van Nostrand, London (1969)

D.M.L. Goodgame, A.A.S.C. Machado, Inorg. Chem., 8, 2031 (1969)

H.A. Goodwin und R.N. Sylva, Aust. J. Chem., 21, 2881 (1968)

H.B. Gray und E. Billig, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2019 (1963)

M. Green und P.A. Tasker, J. Chem. Soc., 3105 (1970)

N.N. Greenwood und T.C. Gibb, 'Mössbauer Spectroscopy'
Chapman and Hall Ltd, London (1971)

D.C. Grenolbe und H.G. Drickamer, J. Chem. Phys., 55, 1624 (1971)

J.S. Griffith, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 1, 229 (1956)

-, Disc. Farad. Soc., 26, 81 (1958)

-, 'The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups'
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)

-, 'The Theory of Transition-Metal Ions' University Press,
Cambridge (1964)

M.T. Halfpenny, J.G. Hartley, L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., 627 (1967)

G. Harris, Theor. Chim. Acta, 10, 119 (1968)

B.M. Higson und E.D. McKenzie, J. Chem. Soc. 269 (1972)

B.F. Hoskins, R.L. Martin, A.H. White, Nature, 211, 628 (1966)

A. Hudson und H.J. Whitfield, Inorg. Chem., 6, 1120 (1967)

- K. Issleib und B. Mitscherling, Z. Anorg. Allg. Chem., 304, 73 (1960)
- , K. Wilde, Z. Anorg. Allg. Chem., 312, 287 (1961)
- , H.R. Roloff, Z. Anorg. Allg. Chem., 324, 250 (1963)
- D.J.E. Ingram und J.E. Bennett, Disc. Farad. Soc., 19, 140 (1955)
- H. Irving und D.H. Mellor, J. Chem. Soc., 5222 (1960)
- K.A. Jensen, B. Nygaard, C.Th. Pedersen, Acta Chem. Scand., 17, 1126 (1963)
- C.K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes,
Pergamon Press, Oxford (1962)
- B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy,
McGraw-Hill, N.Y. (1963)
- H. Kammer, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 66, 189, 203 (1970)
- W.S.J. Kelly, G.H. Ford, S.M. Nelson, J. Chem. Soc., 388 (1971)
- L. Klemm und W. Klemm, J. prakt. Chem., 143, 82 (1935)
- E. König, A.S. Chakravarty, K. Madeja, Theor. Chim. Acta, 9, 171 (1967)
- , K. Madeja, Inorg. Chem., 6, 48 (1967)
- , K. Madeja, Inorg. Chem., 7, 1848 (1968)
- , Ber. Bunsen Ges., 76, 975 (1972)
- , G. Ritter, B. Braunecker, K. Madeja, H.A. Goodwin, F.E. Smith,
Ber. Bunsen Ges., 76, 393 (1972 a)
- , P. Gülich, R. Link, Chem. Phys. Lett., 15, 302 (1972 b)
- , G. Ritter, K. Madeja, W.H. Böhrer, J. Phys. Chem. Solids,
33, 327 (1972 c)
- , S. Kremer, Theor. Chim. Acta, 32, 27 (1973)
- , G. Ritter, H.A. Goodwin, Chem. Phys., 1, 17 (1973 a)
- , G. Ritter, B. Kanellakopulos, J. Chem. Phys., 58, 3001 (1973 b)
- , G. Ritter, H.A. Goodwin, F.E. Smith, J. Coord. Chem., 2, 257 (1973 c)
- , R. Schnakig, Inorg. Chim. Acta, 7, 383 (1973 d)
- , R. Schnakig, Theor. Chim. Acta, 30, 205 (1973 e)

- E. König und S. Kremer, *Int. J. Quantum Chem.*, 8, 347 (1974)
- , G. Ritter, Mössbauer Effect Methodology, 2, 3 (1974), I.J. Gruvermann, C.W. Seidel, D.K. Dieterly Edts., Plenum Press, N.Y.
- , G. Ritter, R. Schnakig, *Chem. Phys. Lett.*, 27, 23 (1974)
- , G. Ritter, unveröffentlichte Ergebnisse (1975)
- , R. Schnakig, wird veröffentlicht (1975)
- , R. Schnakig, B. Kanellakopoulos, *J. Chem. Phys.*, im Druck (1975 a)
- , G. Ritter, H.A. Goodwin, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck (1975 b)
- S. Kremer, Doktorarbeit, Erlangen (1972)
- S. Lahiry und V.K. Anand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1111 (1971)
- C.H. Langford, E. Billig, S.I. Shupack, H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2958 (1964)
- W. Levason und C.A. McAuliffe, *Coord. Chem. Rev.*, 12, 151 (1974)
- A.B.P. Lever, *J. Chem. Soc.*, 1821 (1965)
- , *Coord. Chem. Rev.*, 3, 119 (1968)
- K. Madeja, *Chem. Zvesti*, 19, 186 (1965)
- N.M. Maltempo, *J. Chem. Phys.*, 61, 2540 (1974)
- R.L. Martin und A.H. White, *Inorg. Chem.*, 6, 712 (1967)
- J.A. McCleverty, J. Locke, E.J. Wharton, M. Gerloch, *J. Chem. Soc.*, 816 (1968)
- , *Progr. Inorg. Chem.*, 10, 49 (1968)
- , N.M. Atherton, N.G. Connelly, C.J. Winson, *J. Chem. Soc.*, 2242 (1969)
- , D.G. Orchard, K. Smith, *J. Chem. Soc.*, 707 (1971)
- D.S. McClure, *Adv. Chem. Coordin. Compounds*, 6, 498 (1961)
- S. Mitra, *Trans. Metal. Chem.*, 2, 183 (1972)
- H. Miyoshi, H. Ohya-Nishiguchi, Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2724 (1973)
- , *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 561 (1974)

- T.H. Moss und A.B. Robinson, *Inorg. Chem.*, 7, 1962 (1968)
- A.K. Mukherjee und P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, 32, 633 (1955)
- R. Nast, H. Bier, J. Gremm, *Chem. Ber.*, 94, 1185 (1961)
- C.W. Nielson und G.F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n , and f^n Configurations*, The MIT Press, Cambridge, Mass. (1963)
- C.R. Ollis, D.Y. Jeter, W.E. Hatfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 547 (1971)
- J. Otsuka, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 596 (1966)
- L.H. Pignolet, R.A. Lewis, R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 360 (1971); *Inorg. Chem.*, 11, 99 (1972)
- S.N. Poddar und K. Dey, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 327, 104 (1964)
- M.J.D. Powell, *Comput. J.*, 5, 147 (1962)
- G. Racah, *Phys. Rev.*, 61, 186 (1942); *Phys. Rev.*, 62, 438 (1942); *Phys. Rev.*, 63, 367 (1943); *Phys. Rev.*, 76, 1352 (1949)
- P. Ray und D.C. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, 12, 190 (1935)
- L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 86 (1959)
- R. Richards, C.E. Johnson, H.A.O. Hill, *J. Chem. Phys.* 48, 5231 (1968)
- J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 615 (1935); 219 (1937)
- M. Rotenberg, R. Bivis, N. Metropolis, J.K. Wooten, *The 3j and 6j Symbols*, The MIT Press, Cambridge, Mass. (1960)
- L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, 27, 161 (1971)
- D.G. Salvadeo, *Gazz. Chim. Ital.*, 89, 2184 (1959)
- S. Satpathy, B. Sahoo, *Curr. Sci.*, 42, 90 (1973)
- C.E. Schäffer und C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 2, 401 (1965)
- , *Theor. Chim. Acta*, 4, 166 (1966)
- A.A. Schilt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 3000 (1960)
- H.H. Schmittke, *Theor. Chim. Acta*, 20, 92 (1971)

- R. Schnakig, Diplomarbeit, Erlangen (1972)
- K.A. Schroeder, J. Chem. Phys., 37, 1587, 2553 (1962)
- S.I. Shupack, E. Billig, R.J.H. Clark, R. Williams, H.B. Gray,
J. Amer. Chem. Soc., 86, 4594 (1964)
- G.D. Simpson und G.O. Carlisle, Inorg. Chim. Acta, 7, 378 (1973)
- C.E. Soliverez und E. Belorizky, Phys. Stat. Solidi, B 58, 553 (1973)
- T.S. Srivastava, J.L. Przybylinski, A. Nath, Inorg. Chem., 13, 1562 (1974)
- R.M. Sternheimer, Phys. Rev., 130, 1423 (1963)
- K.W.H. Stevens, Proc. Roy. Soc., A 219, 542 (1953)
- M.J. Stillman und A.J. Thomson, Trans. Farad. Soc., 70, 790 (1974)
- Y. Tanabe und S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 2, 753, 766 (1954)
- R. Taube, H. Drevs, E. Fluck, P. Kuhn, F.K. Brauch, Z. Anorg.
Allg. Chem., 364, 297 (1969)
- J.H. Van Vleck, Physica, 69, 177 (1973)
- J.L.K.F. de Vries, J.M. Trooster, E. de Boer, Inorg. Chem., 10, 81 (1971)
- H. Watanabe, Operator Methods in Ligand Field Theory, Prentice-Hall,
Englewood Cliffs, N.J. (1966)
- H.H. Wickman, Mössbauer Effect Methodology, 2, 39 (1966), I.J. Gruver-
mann, Edt., Plenum Press, N.Y.
- , F.R. Merritt, Chem. Phys. Lett., 1, 117 (1967)
- , A.M. Trozzolo, Symp. Farad. Soc., 21 (1967)
- , A.M. Trozzolo, H.J. Williams, G.W. Hull, F.R. Merritt,
Phys. Rev., 155, 563 (1967)
- , A.M. Trozzolo, Inorg. Chem., 7, 63 (1968)
- , C.F. Wagner, J. Chem. Phys., 51, 435 (1969)
- R. Williams, E. Billig, J.H. Waters, H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc.,
88, 43 (1966)
- M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, Theor. Chim. Acta, 6, 363 (1966)

Herrn Prof. Dr. E. König danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung beim Zusammentragen der Literatur und für seine stete Bereitschaft zum klärenden Gespräch.

Herrn Dr. S. Kremer danke ich für die Unterstützung bei den Programmierarbeiten und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Lebenslauf

6. 2. 45 geboren in Freising als Sohn des Dr. Ing.
Karl Schnakig und seiner Ehefrau Helma,
geborene Schwanenberger
- Sept. 51 eingeschult in Nürnberg
- Juli 64 Reifeprüfung am Albrecht-Dürer-Gymnasium
in Nürnberg
- Okt. 64 18 Monate Wehrdienst in Munster/Lüneburg
- Mai 66 Immatrikulation an der Universität Erlangen-
Nürnberg für das Fach Chemie
- Nov. 68 Diplom-Vorprüfung
- Dez. 70 mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Jan. 71 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut
für Physikalische Chemie II unter Leitung
von Herrn Prof. Dr. E. König
- Jan. 72 Abgabe der Diplomarbeit und Beginn der
Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation
am Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität Erlan-
gen-Nürnberg unter Leitung von Herrn
Prof. Dr. E. König

Erlangen, im Februar 1975

